

THESE
PRESENTÉE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Spécialité : Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)

PAR

BOUKILI Boubker

Cristallochimie des biotites ferro-alumineuses dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$.

Analyse par spectrométries vibrationnelles et Mössbauer.

Soutenue le : 3 mai 1995

MEMBRES DU JURY :

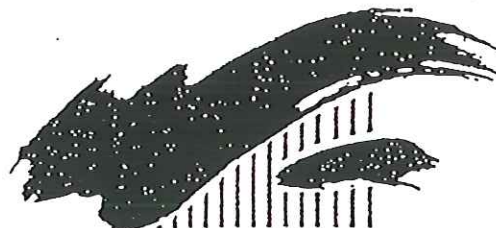
| | |
|-------------------|--|
| BESSION Gérard | Professeur, Université d'Orléans Président |
| FABRIES Jacques | Professeur, Museum Nat. Hist.Nat., Paris Rapporteur |
| VELDE Bruce | Directeur de Recherche CNRS, ENS Paris Rapporteur |
| BONNIN Dominique | Professeur ESPCI, Paris Examineur |
| PROST René | Directeur de Recherche INRA, Versailles Examineur |
| ROSSI Philippe | Ingénieur BRGM, Orléans Examineur |
| SANZ Jesús | Profesor de Investigación CSIC, Madrid Examineur |
| ROBERT Jean-Louis | Directeur de Recherche CNRS, Orléans Directeur de Thèse |

*bonne nuit
Bis. merci
J. Michel
J.L.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE DE RECHERCHES SUR LA
SYNTHÈSE ET CHIMIE DES MINÉRAUX

1A. RUE DE LA FEROLLERIE • F 45071 ORLÉANS CEDEX 2



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur
de l'Université d'Orléans

Mention : Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)

par Boubker BOUKILI

Cristallochimie des biotites ferro-alumineuses dans le
système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$.
Analyse par spectrométries vibrationnelles et Mössbauer

Soutenue publiquement le 1995, devant le jury:

| | |
|--------------|--------------------|
| BESSION G. | Président |
| FABRIES J. | Rapporteur |
| VELDE B. | Rapporteur |
| BONNIN D. | Examineur |
| PROST R. | Examineur |
| ROSSI Ph. | Examineur |
| SANZ J. | Examineur |
| ROBERT J.-L. | Directeur de Thèse |

*A la mémoire de mon Père Ali
et de mon frère Zouhair*

Remerciements

Prier pour celle ou celui qui vous a appris un mot. C'est dans cet esprit que je tiens à remercier mon directeur de thèse J.-L. Robert pour l'enthousiasme et l'intérêt qu'il a toujours porté pour ce travail. J'adresse également mes remerciements à M. Pichavant, directeur du CRSCM, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués chaque fois que c'était nécessaire tout au long de ce travail. Je remercie sincèrement J.-M. Bény avec qui j'ai eu des discussions très fructueuses concernant les résultats de spectrométries infrarouge et Raman. J'exprime toute ma reconnaissance et gratitude à D. Bonnin de l'ESPCI pour m'avoir aidé à monter la chaîne Mössbauer au CRSCM et initié à l'utilisation du programme de traitement des spectres Mössbauer. J'adresse mes remerciements à R. Prost pour m'avoir permis de réaliser les acquisitions en infrarouge lointain avec l'aide de V. Laperche à qui j'exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier E. Ferrow de l'Université d'Uppsala, G. Redhammer de l'Institut de Minéralogie de Salzburg et D. Rancourt du laboratoire de physique de l'Université d'Ottawa pour les acquisitions Mössbauer qu'ils ont effectuées afin de servir de référence dans cette étude.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin se sont intéressées à mon travail et qui n'ont cessé de m'encourager dans les moments difficiles, je pense à tout le personnel et à tous les étudiants du CRSCM, et particulièrement à C. Le Coq, F. Humbert B. Scaillet et T. Hammouda, F. Gilbert, mon frère F. Holtz et ma soeur C. Bény.

Ce travail est dédié également à mes compatriotes et mes amis des coulisses du CRSCM, M. Aissa, M. Azaroual, M. El Gadari, M. Lahlafi et A. Titi.

Tout mon amour et amitié vont à ma mère, Naima, Rita ma nièce et Cristina.

Sommaire

Chapitre I

| | |
|---|-----------|
| I- Généralités sur la structure des micas, et des biotites en particulier..... | 10 |
| 1- Structure idéale des micas..... | |
| 2- Ecart à la structure idéale des micas..... | |
| 3- Distorsion du site alcalin..... | |
| 4- Adaptation dimensionnelle des couches octaédrique et tétraédriques..... | |
| 5- Calcul des paramètres de distorsion et stabilité relative des micas..... | |
| 6- Groupement hydroxyle..... | |
| 7- Polytypisme..... | |
| 8- Ordre/désordre..... | |
| II- Les biotites dans leur contexte petrogénétique, problématique, et but du travail | 33 |
| III- Matériels et méthodes | 45 |

Chapitre II

Effets de fO_2 -T et cristalochimie des micas dans le système: K_2O - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O

| | |
|---|-----------|
| I- Résultats des observations optiques et de diffractométrie des rayons X..... | |
| 1- Domaine alumineux ($Al_{tot} \geq 1$) | 68 |
| 1-1- Effet de la fugacité d'oxygène | |
| 1-1- 600°C, NNO | |
| 1-2- 600°C, CCO | |
| 1-3- 600°C, MW | |
| 1-2- Effet de T et fO_2 | 82 |
| 2-1- 720°C, MW | |
| 2-2- 500°C, NNO | |
| 2-3- Discussion | |
| 2- Domaine hypoalumineux ($0 \leq Al_{tot} \leq 1$) | 87 |
| +600°C, NNO et 1kbar | |
| 2-1- Joint annite- MTF | |
| 2-2- Système pseudo-ternaire | |
| anniteite-MTF-Pôle théorique à $[4]Fe^{2+}$ | |
| 2-3- Discussion | |
| 2-4- Conclusion | |
| II- Spectrométrie Mössbauer | 91 |
| A- Introduction | |

| | |
|--|------------|
| 1- Structure des biotites en relation avec leur spectre Mössbauer..... | 92 |
| 2- Modèle de décomposition des spectres Mössbauer des biotites | 94 |
| 3- Ajustement du spectre Mössbauer des biotites | 99 |
| 4- Ajustement du spectre Mössbauer de l'annite | |
| 4-1- Ajustement avec contraintes sur les largeurs à mi-hauteur (L_{mh}) | |
| 4-2- Ajustement sans contraintes sur les largeurs à mi-hauteur (L_{mh}) | |
| 5- Discussion et choix du modèle d'ajustement du spectre Mössbauer des biotites | 107 |
| B - | |
| 1- Domaine alumineux ($Al_{tot} = 1$) | 112 |
| 1-1- Effet de la fugacité d'oxygène | |
| 1-1- Annite 600°C, MW | |
| 1-2- Annite 600°C, CCO | |
| 1-3- Annite 600°C, NNO | |
| 1-4- Discussion | |
| 1-5- Conclusion | |
| 1-2- Effet de T et fO_2 | 125 |
| 2-1- Annite 720°C, MW | |
| 2-2- Annite 600°C, MW | |
| 2-3- Annite 600°C, NNO | |
| 2-4- Annite 500°C, NNO | |
| 2-5- Discussion | |
| 2-6- Conclusion | |
| 2- Compositions alumineuses ($Al > 1$) | 129 |
| 2-1- Substitution: $[4]Si + [6]Fe^{2+} \Rightarrow [4]Al + [6]Al$ | |
| 2-2- Effet de fO_2 | |
| 2-3- Discussion | |
| 2-4- Conclusion | |
| 3- Domaine hypoalumineux ($Al \leq 1$) | 139 |
| 3-1- Joint annite-MTF ($Al = 0$) | |
| 3-2- Domaine ternaire (annite, PH et MTF) | |
| II- Spectrométrie infrarouge..... | 143 |
| A- Attributions des bandes | |
| 1- Domaine de fréquence ($3800 - 3200\text{ cm}^{-1}$) | 146 |
| 1-1- Joint annite-sidérophylite ($Al_{tot} \geq 1$) | |
| 1-2- Micas hypoalumineux ($Al \leq 1$) | |
| 1-3- Résultats de décomposition des spectres infrarouges dans le domaine ($3800 - 3200\text{ cm}^{-1}$) et interprétation de l'évolution des bandes en fonction de la composition... | |
| 1-4- Conclusion | |

| | |
|---|-----|
| 2- Domaine de vibration du réseau (1200 - 500 cm^{-1}) | 160 |
| 2-1- Domaine de fréquence (1200 - 850 cm^{-1}) | |
| 2-2- Discussion et interprétation | |
| 2-3- Conclusion | |
| 2-4- Domaine de fréquence (850 - 500 cm^{-1}) | |
| 2-5- Conclusion | |
| 3- Domaine de vibration du cation alcalin (200 - 50 cm^{-1}) | 172 |
| 3-1- Joint annite-sidérophyllite | |
| 3-2- Conclusion | |
| B- Domaine alumineux (joint annite- sidérophyllite) : | |
| 600°C , MW, CCO, NNO | |
| 1- Effet de la fugacité d'oxygène | 179 |
| 1-1- Domaine des vibrations de valence OH (3800 - 3200 cm^{-1})..... | |
| 1-2- Domaine de vibration du réseau (1200- 400 cm^{-1}) . | |
| 1-3- Domaine de vibration du K-O (200 - 50 cm^{-1}) | |
| 1-4- Conclusion | |
| 2- Effet de T et $f\text{O}_2$ | 190 |
| 2-1- Domaine (3800 - 3200 cm^{-1}) | |
| 2-2- Domaine (1200 - 500 cm^{-1}) | |
| 2-3- Conclusion | |

Chapitre III

Substitution OH => F et stabilité relative des micas trioctaédriques dans le système: $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$.

| | |
|---|-----|
| I- Résultats des observations optiques et de diffractométrie des rayons X..... | |
| 1- Effet de la fugacité d'oxygène | 195 |
| 1-1- 600°C, MW | |
| 1-1- Annite (OH,F) | |
| 1-2- Fe eastonite (OH,F) | |
| 1-3- Es (OH,F) | |
| 1-2- 600°C, NNO | |
| 2-1- Annite (OH,F) | |
| 2-2- Fe eastonite | |
| 2-3- Es (OH,F) | |
| 1-3- Discussion | |
| 2- Effet de T et $f\text{O}_2$ | 203 |
| 2-1- 600°C, MW | |
| 2-2- 720°C, MW | |
| 2- 1- Annite (OH,F)..... | |
| 2-2- Fe eastonite et Es (OH,F)..... | |
| 2-3- Discussion | |

| | |
|---|-----|
| II- Spectrométrie Mössbauer | 211 |
| Introduction | |
| Résultats | |
| 1- 720°C, MW | |
| 1-1- annite (OH,F) | |
| 1-2- Es (OH,F) | |
| 1-3- Discussion | |
| 1-4- Conclusion | |
| 2- Distribution du fer et du fluor | |
| 3- Conclusion générale | |
| III- Spectrométries infrarouge et Raman | |
| 1- Domaine de fréquence (3800 - 3200 cm ⁻¹) | 228 |
| 1-1- Annite (OH,F) | |
| 1-2- Fe-eastonite (OH,F) | |
| 1-3- Es (OH,F) | |
| 1-4- Discussion | |
| 1-5- Conclusion | |
| 2- Domaine de fréquence (1200 - 500 cm ⁻¹) | 244 |
| 2-1- Annite (OH,F) | |
| 2-2- Fe-eastonite, Es (OH,F) | |
| 2-3- Discussion | |
| 3- Domaine de fréquence (200 - 50 cm ⁻¹) | 247 |
| 3-1- Annite (OH,F) | |
| 3-2- Fe-eastonite (OH,F) | |
| 3-3- Discussion | |
| 3-4- Conclusion | |

Chapitre IV

Cristallochimie des micas dans le système: Na₂O-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-HF-H₂O.

| | |
|--|-----|
| I- Résultats des observations optiques et de diffractométrie des rayons X | |
| 1- 600°C, MW et 1kbar | 256 |
| 1-1- Domaine alumineux (Al _{tot} ≥ 1) | |
| 1-2- Domaine hypoalumineux (0 ≤ Al _{tot} ≤ 1) | |
| 2- 600°C, NNO et 1kbar | |
| 2-1- Domaine alumineux (Al _{tot} ≥ 1) | 259 |
| 1-1- Na-annite - Na-sidérophyllite | |
| 1-2- (Na-eastonite - Na-sidérophyllite) - paragonite | |
| 2-2- Domaine hypoalumineux (0 ≤ Al _{tot} ≤ 1) | |
| 3- Discussion | |
| 3- Substitution OH => F | |
| II- Spectrométrie infrarouge | 266 |

| | |
|---|------------|
| 1- Domaine de fréquence ($3800-3200\text{cm}^{-1}$) | |
| 2- Domaine de fréquence ($1200-500\text{cm}^{-1}$) | |
| III- Spectrométrie Mössbauer | 274 |
| 1- Résultat | |
| 2- Conclusion. | |

Chapitre V

Conclusion générale
Références bibliographiques
Annexe

Résumé

Ce travail traite les aspects cristallochimiques des biotites ferreuses et ferro-alumineuses de synthèse en fonction de la température et de la fugacité d'oxygène. Le but est de démontrer comment des facteurs structuraux déterminent la chimie et les stabilités relatives des biotites ferreuses. Trois techniques d'analyse locale ont été mises en oeuvre: spectrométries infrarouge, Raman et Mössbauer.

Dans le système: $K_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, on montre que l'état d'oxydation des biotites ferreuses dépend essentiellement de l'assemblage tampon. La teneur en Fe^{3+} et sa répartition varient de manière complémentaire afin de respecter la neutralité électrique et une meilleure adaptation dimensionnelle des couches octaédrique et tétraédriques, pour une composition fixée. L'effet de la température pour un même assemblage tampon est minime, voire négligeable sur l'état d'oxydation des biotites ferreuses et ferro-alumineuses hydroxylées. L'oxydation des biotites ferreuses, en conditions hydrothermales et à l'équilibre, est un phénomène complexe qui fait intervenir au moins trois mécanismes de substitution intracristalline impliquant le fer, l'aluminium, l'hydrogène et des sites vacants.

Le pôle annite, correspondant à la formule structurale théorique: $KFe^{2+}_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ n'existe pas. L'annite est une solution solide complexe à cinq constituants (annite, oxyannite, ferri-annite, ferri-muscovite et ferri-sidérophyllite).

Dans le système fluoré: $K_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$, la substitution $OH \Rightarrow F$ est restreinte dans les biotites ferro-alumineuses, alors que la rapport X_F peut atteindre 0,5 dans l'annite. La substitution $OH \Rightarrow F$ induit une réorganisation très importante de la chimie locale des biotites ferreuses et ferro-alumineuses dictée par des contraintes structurales. La teneur en Fe^{3+} diminue dans l'annite et augmente dans les biotites ferro-alumineuses lorsque X_F augmente. La nature de la liaison F-Fe et F-Al influence certainement la distribution des cations dans la couche octaédrique, mais n'exerce pas d'influence particulière sur l'étendue de la substitution $OH \Rightarrow F$, ni sur les stabilités relatives de ces micas.

En présence de sodium dans le système, l'étendue de la solution solide Na-annite - Na-sidérophyllite est restreinte aux compositions alumineuses. La stabilité du sodium dans le site alcalin est rendue possible par la présence d'eau interfoliaire et la déformation du site alcalin.

D'un point de vue méthodologique, ce travail a permis une avancée significative dans le traitement des spectres Mössbauer et une nouvelle interprétation des spectres infrarouge des biotites ferreuses et ferro-alumineuses. C'est la première fois que sont présentés des spectres de diffusion Raman de biotites ferreuses.

Le spectre Mössbauer de l'annite, ne peut être ajusté sur la base de deux doublets ferreux comme c'est l'usage. Dans certaines conditions de température et de fugacité d'oxygène (600°C et 720°C et MW), un troisième doublet ferreux est rendu nécessaire. La substitution de type Tschermak comme celle du fluor, dans les micas étudiés, induisent un élargissement des raies des spectre Mössbauer. L'aluminium induit une mise en ordre de Fe^{2+} dans les sites M1 et des petits cations Fe^{3+} et Al^{3+} dans les sites M2.

Une investigation par infrarouge et Raman dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles a permis une nouvelle interprétation des spectres des biotites ferreuses. Les résultats témoignent d'une hétérogénéité de la couche octaédrique, qui devient plus importante lorsque les conditions deviennent oxydantes. Dans le domaine des vibrations du réseau silicaté comme dans le domaine des vibrations du cation alcalin, on observe des variations de fréquence des bandes qui témoignent de distorsions structurales et reflètent les conditions de synthèse.

Introduction

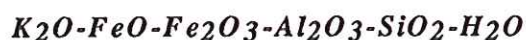
Les biotites sont des minéraux ubiquistes, qui sont rencontrés aussi bien dans les roches ignées, que dans les roches métamorphiques ou hydrothermales. Ce sont des minéraux dont la chimie complexe doit refléter les conditions de genèse ou de rééquilibrage. Mais, plusieurs travaux expérimentaux sur la stabilité des biotites (Eugster et Wones, 1962; Rutherford, 1969; Munoz, 1984) suggèrent que la composition des biotites n'est pas le strict reflet de ces conditions (T, PH_2O , fO_2 , fHF). On soupçonne l'existence de contraintes cristallochimiques qui imposent ou interdisent la stabilité de certaines compositions.

Les biotites ferreuses et ferro-alumineuses ont fait l'objet de nombreux travaux visant à déterminer expérimentalement leurs conditions de stabilité, l'étendue de leurs solutions solides, et leurs équilibres de phases (Eugster et Wones, 1962; Rutherford, 1973; Nachit, 1986). La caractérisation de quelques unes de ces biotites ferro-alumineuses par différentes méthodes physico-chimiques a également été abordée (Farmer et al., 1971; Levillain, 1982). Plus récemment, Redhammer et al. (1993) et Dachs et al. (1994) se sont penchés sur le problème de l'annite stricto sensu. Cependant, peu d'intérêt a été accordé au contrôle des stabilités relatives de ces biotites en relation avec des facteurs cristallochimiques. De plus il semble que des simplifications ont été adoptées dans les travaux précédents.

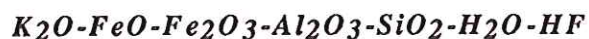
On se propose d'étudier les biotites ferreuses et ferro-alumineuses par une double approche: 1) expérimentale, en mettant en oeuvre la synthèse hydrothermale, en conditions de température et de fO_2 contrôlées, et 2) cristallochimique, au moyen de la diffraction des rayons X, et des spectrométries Mössbauer et vibrationnelles. Le but ne se limite pas seulement à la mesure de la teneur en Fe^{3+} ou à la caractérisation par infrarouge de ces phases. Il s'agit également de comprendre comment ces phases réagissent aux conditions d'oxydo-réduction du milieu de synthèse hydrothermal, quels sont les effets des paramètres intensifs T et fO_2 sur la cristallogénie de ces micas, et enfin quelle est la part des facteurs structuraux dans le contrôle de la chimie locale et des stabilités relatives des biotites ferreuses.

L'étude porte sur un large domaine de compositions dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$, divisé en trois sous-systèmes. Le premier chapitre présente des rappels sur les micas en général, et sur les

biotites en particulier, dans leur contexte pétrogénétique, avec une attention particulière aux aspects cristallogénétiques. Le deuxième chapitre aborde les biotites du système:



Cette première investigation est une étape préliminaire et indispensable pour aborder les biotites dans le second système :



dont l'étude fait l'objet du troisième chapitre de ce travail. Enfin, dans le quatrième chapitre, et toujours dans la même optique, celle de valoriser les considérations cristallogénétiques dans la compréhension des stabilités relatives des biotites ferreuses et ferro-alumineuses, nous nous intéresserons au système:



Chaque volet comportera une part d'identification par l'observation optique et la diffractométrie des rayons X, et la caractérisation des biotites obtenues par les spectrométries infrarouge, dans les trois domaines de fréquences: $3800-3200\text{ cm}^{-1}$, $1200-500\text{ cm}^{-1}$, et $200-50\text{ cm}^{-1}$, et Mössbauer, à la température ambiante.

Une part importante de ce travail a été consacrée à l'optimisation de la méthodologie de traitement des spectres Mössbauer, particulièrement celui de l'annite; de même, dans l'approche infrarouge, une avancée importante dans les attributions de bandes a été obtenue grâce à la décomposition des spectres.

Chapitre I

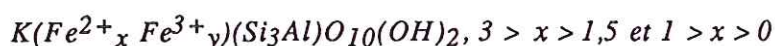
I- Généralités sur la cristallogénie des micas, et des biotites en particulier.

II- Minéralogie des biotites dans leur contexte pétrogénétique. Problématique et objectif du travail.

III- Matériels et méthodes.

1- Généralités sur la cristallographie des micas, et des biotites en particulier

Le nom de biotite a été donné en l'honneur du physicien J.-B. Biot (1774-1862) à la variété magnésienne potassique des micas. A présent, le nom de biotite est utilisé pour distinguer la variété ferro-magnésienne (biotites stricto sensu) des biotites magnésiennes (lato sensu) représentées par la phlogopite. La limite entre la phlogopite et les biotites (s.s.) a été arbitrairement fixée par Heinrich et al. (1953) au rapport Mg/Fe égal à 2. Cette distinction est restée valable dans la classification de Foster (1960) qui distingue dans un diagramme triangulaire [R^{3+} - Mg^{2+} - Fe^{2+} (Mn^{2+})], (fig. I-1) trois bandes de compositions dans les biotites naturelles. Une série magnésienne vers la phlogopite (Mg-riche biotite), les biotites (s.s.) et une série ferro-alumineuse représentée par les lépidomélanes:



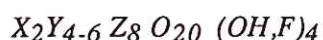
et les sidérophyllites:



D'autres noms ont été également utilisés pour décrire le groupe des biotites (fig. I-2), il s'agit de l'annite, définie comme l'équivalent hypothétique ferreux de la phlogopite (Winchell, 1925), et de l'eastonite, mica qui dérive de la phlogopite par une substitution de type Al-Tschermak:



Les biotites sont des minéraux hydroxylés communs à différentes roches et environnements géologiques, on les trouve dans des paragenèses d'origines et de compositions diverses. Les biotites naturelles ont une chimie complexe qui se manifeste par un large domaine de substitution cationiques et anioniques (Deer et al., 1962; Guidotti, 1984). Dymek (1983) a dénombré une quinzaine de mécanismes de substitutions théoriques qui peuvent se produire seuls ou simultanément lors de leur cristallisation. La formule structurale générale des biotites s'écrit, d'après Deer et al. (1966):



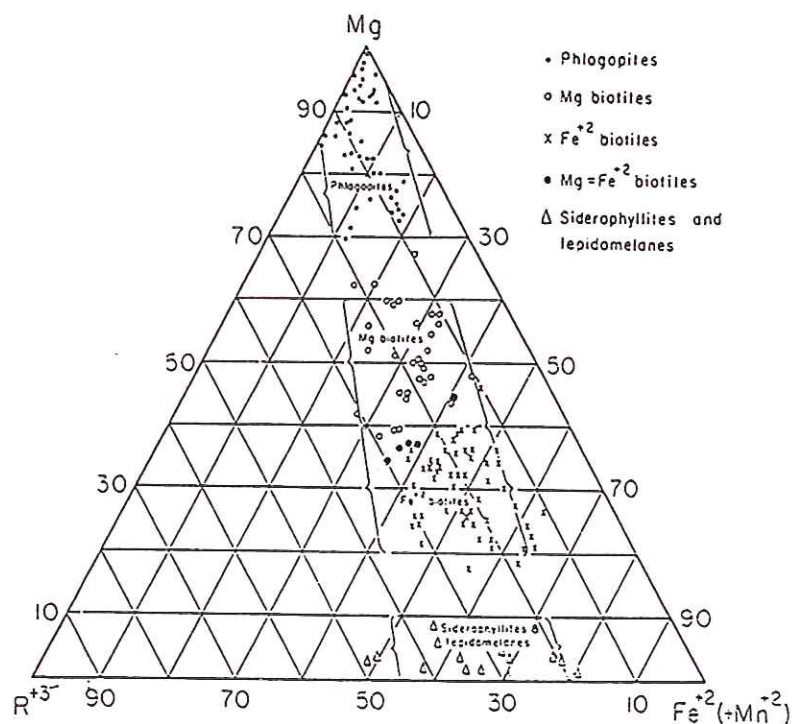


Figure I-1

Projection de plus de 200 compositions de biotites naturelles dans un diagramme triangulaire $R^{3+}(= Al + Fe^{3+} + Ti)$; Mg ; $(Fe^{2+} + Mn)$, d'après Foster (1960).

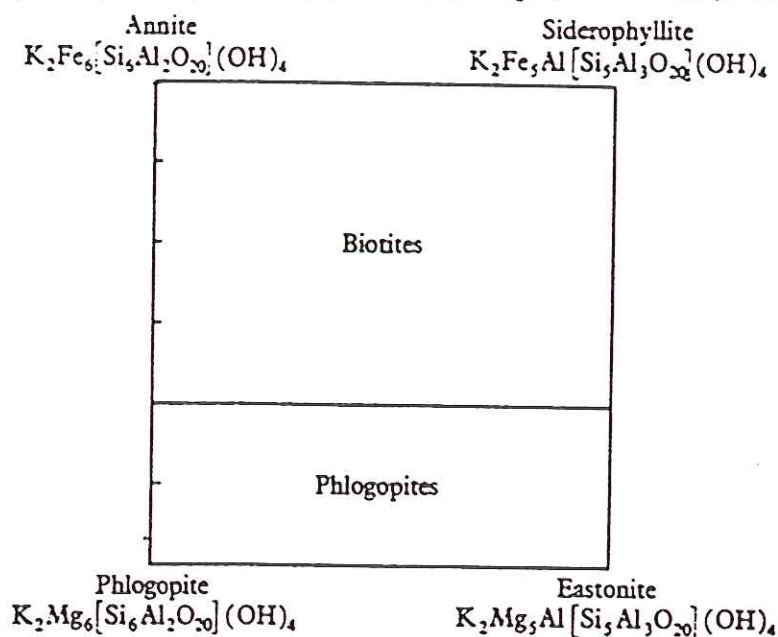


Figure I-2

Diagramme représentant le "plan idéal" de composition des biotites, les deux mécanismes de substitution permis sont (1) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}$ et (2) la substitution de type Tschermak $[6](Mg, Fe^{2+}) + [4]Si \rightleftharpoons [6]Al + [4]Al$. La subdivision est arbitraire, elle est fixée à un rapport $Mg/Fe^{2+} = 2$. D'après Deer et al. (1962).

X représente les cations interfoliaires: K, Na, Ca, Ba, Rb,
Y: les cations octaédriques: Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Ti, Li, Mn, Cr.
Z: les cations tétraédriques: Si, Al³⁺, Fe³⁺

De point de vue structural les biotites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1. Ce sont des minéraux qui se présentent en feuillets, dont le clivage est parallèle au plan (001). Le site alcalin est majoritairement potassique. Chaque feuillet élémentaire est constitué par une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques (fig. I-3), l'ensemble est répété de façon périodique selon l'axe *c**.

Les biotites cristallisent généralement dans le système monoclinique, Hendricks et Jefferson (1939) furent parmi les premiers à donner les paramètres de la maille des polytypes reconnus dans les biotites:

| | | | | | |
|----|-----------|---------|------------|----------|--|
| 1M | a = 5.3 Å | b = 9.2 | c = 10.2 Å | β = 100° | groupe d'espace Cm |
| 2M | a = 5.3 Å | b = 9.2 | c = 20.2 Å | β = 95° | groupe d'espace C2/c |
| 3T | a = 5.3 Å | ----- | c = 30.0 Å | | gp d'espace C3 ₁ 12 ou C3 ₂ 12 |

1- Structure idéale des micas

C'est une succession d'unités Te-Oc-Te (Te représentant la couche tétraédrique, Oc la couche octaédrique) selon la direction *c**. La liaison entre ces unités est assurée par un cation interfoliaire, dit encore cation compensateur de charge (fig. I-3). Dans le plan (001), les tétraèdres sont liés les uns les autres par les oxygènes pontants, basaux, (O1 et O2) qui délimitent, conjointement avec l'unité tétraédrique suivante une cavité pseudo-hexagonale où vient se loger le cation interfoliaire. Les oxygènes O1 et O2 sont approximativement coplanaires. Les oxygènes O3, dits apicaux, se situent au sommet des tétraèdres, ils assurent avec les groupements hydroxyles la coordinence des cations octaédriques.

Dans la couche octaédrique, on distingue deux types de sites, un site M1 dont les OH sont situés sur une diagonale de l'octaèdre (site trans) et un site M2 dont les OH sont situés sur une arête (site cis). Le rapport des nombres de sites M2/M1 est de 2:1.

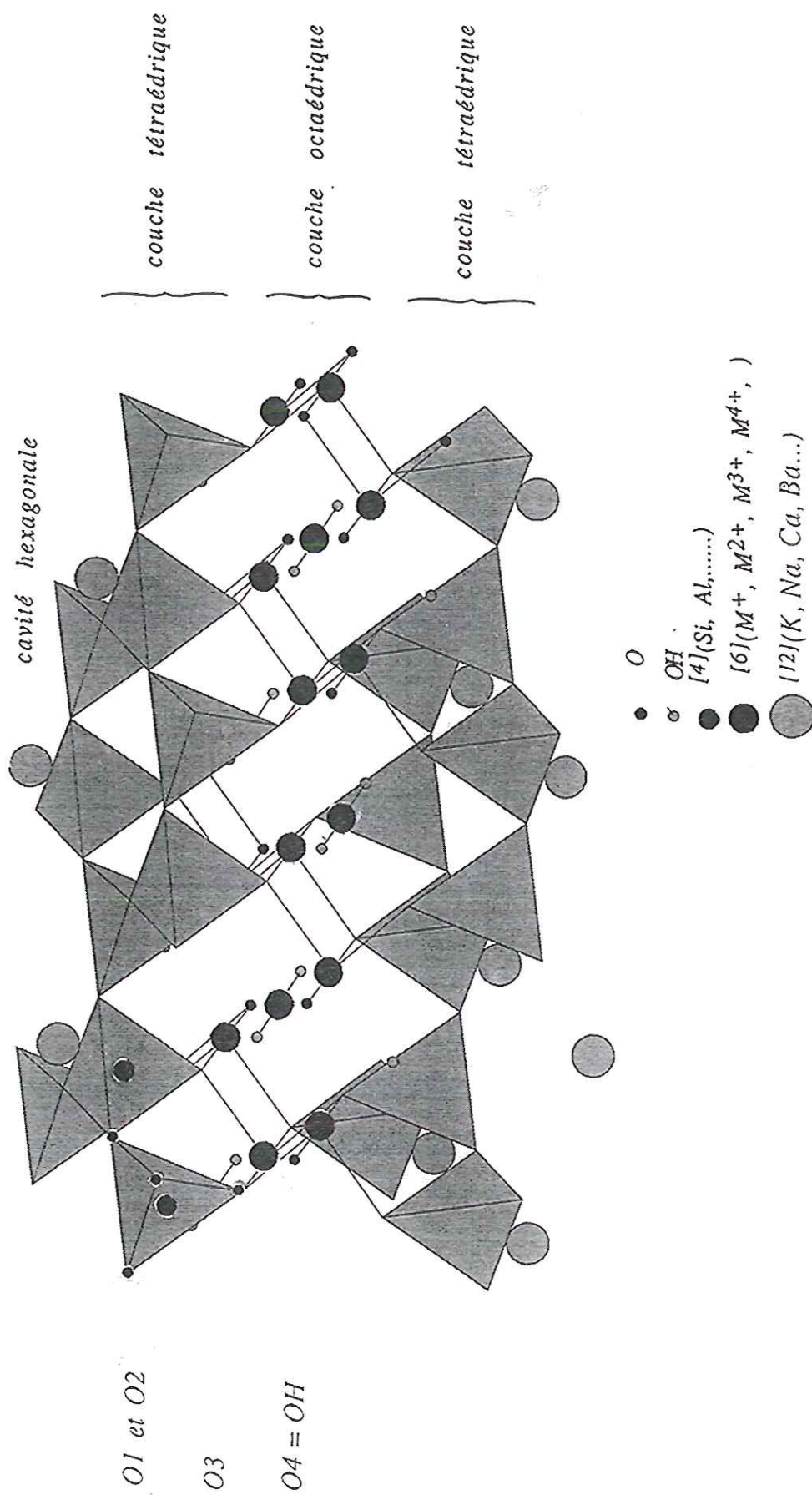


Figure 1-3

Représentation schématique d'un feuillet de mica trioctaédrique.

2- Écart à la structure idéale des micas

- Distorsions et dimensions latérales des couches tétraédriques (Te) et octaédrique (Oc).

Nous avons rassemblé ces deux paramètres structuraux (distorsion et dimensions latérales des feuillets) car ils sont étroitement liés. L'un comme l'autre est régi par les charges et les rayons des ions qui constituent la charpente du minéral. L'analyse de ces paramètres est importante car le raisonnement qui sera mené dans ce travail est fondé pour l'essentiel sur la structure, paramètre fondamental dans la stabilité de toute phyllite, et impératif pour toute étude spectroscopique. Ainsi, nous serons amenés à utiliser:

- les règles de valence électrostatiques de Pauling (1960);
- le modèle de la valence de liaison de Brown et Shannon (1975) qui s'exprime par la relation ci-dessous et qui permet de corréler les valences échangées dans les liaisons aux distances cation-anion:

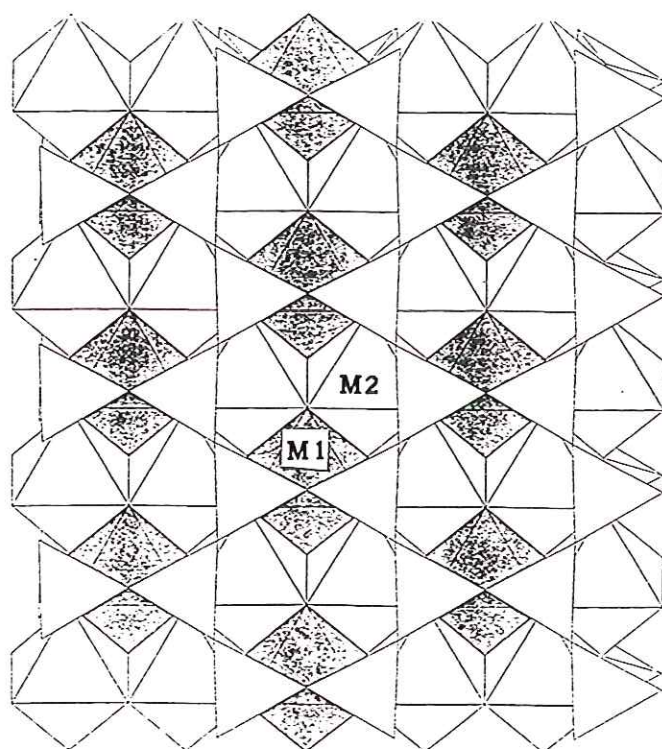
$$v = v_i (r/r_0)^{-N} .$$

où v_i est la valence idéale échangée dans une liaison cation-anion dans un polyèdre régulier, r_0 est la distance cation-anion dans ce polyèdre, r est la distance cation-anion vraie et N , une constante ajustée à partir de plusieurs structures.

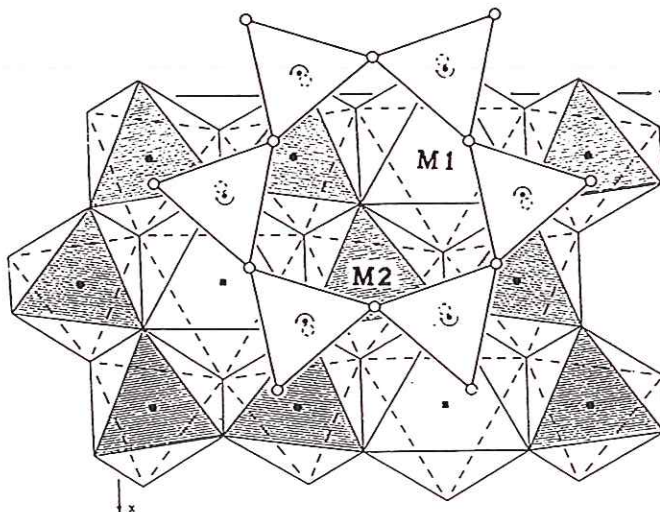
Cette approche pour prévoir et expliquer les distorsions et les variations dimensionnelles des couches Oc et Te s'est révélée satisfaisante. Néanmoins, d'autres approches comme celles fondées sur des calculs d'orbitales moléculaires (Preston et al., 1979; Appello, 1979) sont à développer.

2-1- Distorsions et dimension latérale de la couche octaédrique

Le premier type de distorsion est caractéristique des micas dioctaédriques (ex: muscovite), mais il n'est pas exclu que des micas trioctaédriques (ex: biotites très oxydées) riches en sites vacants Oc, ou des micas à caractère intermédiaire diocta-trioctaédriques (mica tétrasilicique magnésien = MTM ou Montdorite) puissent présenter ce type de distorsion. C'est une distorsion qui résulte des interactions électrostatiques entre les cations Oc.



(a)



(b)

Figure 1-4

(a) - Projection d'un feuillet de mica trioctaédrique dans le plan (001) réalisée à partir des résultats d'affinements de structure de l'annite (Hazen et Burnham, 1973)

(b) - Distorsion dans la couche octaédrique de mica dioctaédrique de type muscovite-2M1 (Bailey, 1984).

Il en résulte une contraction des arêtes (e_s : shared edges) communes OH...O H et O.....O et un allongement de celles qui sont libres (e_u : unshared edges). Ce double mouvement est à l'origine des différences dimensionnelles des sites M1 et M2 et de l'expansion du feuillet Oc selon les axes x et y (fig. I-4 a), confirmées par les affinements de structure de Radoslovich (1960) sur la muscovite $2M_1$.

Dans les micas purement trioctaédriques, ce type de distorsion ne peut pas se produire car la charge moyenne des cations Oc est 2^+ (fig. I-4 b). Les répulsions électrostatiques sont comparativement faibles. En revanche, lorsqu'une substitution met en jeu des cations de rayon ionique (r_i) et de charge différente, ni la géométrie ni la dimension du feuillet ne sont préservées. Bailey (1984) a rapporté dans le cas de la gibbsite, $Al(OH)_3$, minéral hydroxylé dont la couche octaédrique est "libre", une expansion latérale $b = 8,64 \text{ \AA}$, alors que dans l'équivalent magnésien trioctaédrique, la brucite, $Mg(OH)_2$, $b = 9,36 \text{ \AA}$, soit une expansion latérale de 7,6%. Dans les micas trioctaédriques, de formule structurale $K(R^{2+})_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, l'étude des substitutions dans la couche Oc des cations comme par exemple $Ni^{2+} = 0,70 \text{ \AA}$, $Mg^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$, $Co^{2+} = 0,735 \text{ \AA}$, $Fe^{2+} = 0,77 \text{ \AA}$ et $Mn^{2+} = 0,82 \text{ \AA}$ (Hazen et Wones, 1972), a montré d'une part, qu'au-delà de $r_i = 0,76 \text{ \AA}$ le mica n'est plus stable, et d'autre part, une augmentation des paramètres de maille (b et V) proportionnelle au rayon ionique. Au contraire, la distorsion ψ (voir définition au paragraphe - 4) des polyèdres Oc est en corrélation négative par rapport à r_i , autrement dit, plus le rayon ionique est élevé plus la distorsion est faible. La variation de la dimension latérale selon l'axe b de la couche octaédrique est généralement décrite en fonction de la dimension de l'octaèdre et de ψ . Il existe donc une étroite relation entre ψ et la dimension latérale de la couche Oc. Toraya (1981) a observé une corrélation négative entre ψ et la dimension latérale de la couche Oc ($= 3\sqrt{2}d_o$, fig. I-5).

Dans son étude sur l'étendue des solutions solides de la phlogopite dans le système $(K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O)$, Robert (1976, 1981) a montré que l'étendue de la solution solide le long du joint phlogopite - Al-phlogopite est limitée à la composition eastonite à $600^\circ C$ et 1kbar. Dans le tableau: I-1, sont reportés les paramètres structuraux obtenus à partir des données des rayons X. On notera une évolution de b et ψ en accord avec les travaux précités. L'application de la formule de calcul de la valence de liaison de Krzanowski et Newman (1972) à l'eastonite,

| N° Ech | Si | [4]Al | [6]Mg | [6]Al | d ₀₆₀ | b = 6 d ₀₆₀ | d _o | ψ (°) |
|--------|-------|-------|-------|-------|------------------|------------------------|----------------|-------|
| 1 | 6.000 | 2.000 | 6.000 | 0.000 | 1.5349 | 9.2094 | 2.100 | 57.56 |
| 2 | 5.750 | 2.250 | 5.750 | 0.250 | 1.5343 | 9.2058 | 2.092 | 57.87 |
| 3 | 5.650 | 2.350 | 5.650 | 0.350 | 1.5335 | 9.2010 | 2.089 | 57.96 |
| 4 | 5.550 | 2.450 | 5.550 | 0.450 | 1.5332 | 9.1992 | 2.086 | 58.08 |
| 5 | 5.500 | 2.500 | 5.50 | 0.500 | 1.5330 | 9.1980 | 2.084 | 58.14 |
| 6 | 5.250 | 2.750 | 5.250 | 0.750 | 1.5319 | 9.1914 | 2.076 | 58.43 |
| 7 | 5.000 | 3.000 | 5.000 | 1.000 | 1.5309 | 9.1854 | 2.068 | 58.72 |

Tableau: I-1

Variation des paramètres structuraux dans les phlogopites de synthèse dans le système: $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-$ (Robert, 1981).

d_o : distance cation octaédrique-anion, b et ψ sont calculés, d_{060} est mesurée.

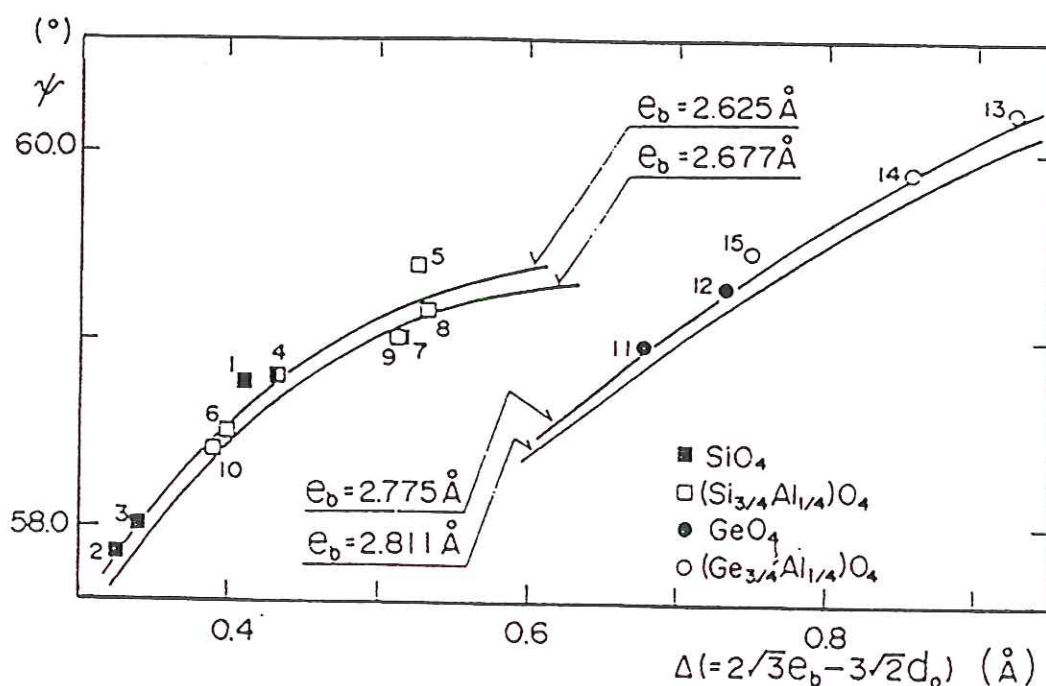


Figure 1-5

Corrélation entre la distorsion octaédrique ψ et de la dimension latérale de la couche Oc selon l'axe b pour une composition constante de la couche tétraédrique et pour différentes compositions de micas (Toraya, 1981).

e_b : distance moyenne oxygène-oxygène basaux tétraédriques, $2\sqrt{3}e_b$ et $2\sqrt{3}d_o$ mesurent respectivement les dimensions latérales des couches Te et Oc.

$$([6](V/6+V/6+V/6) + [4](2(n+3)/4 + 1))$$

*V est la valence des cations octaédriques, n représente le nombre d'atomes de Si dans la couche tétraédrique $(Si_nAl_{1-n})_8$ enfin les nombres 6 et 4 représentent respectivement les coordinences des cations Oc et Te.

montre que les oxygènes (O4) reçoivent en moyenne 2,0625 u.v. (unité de valence). Cette valeur est supérieure à la charge idéale de l'oxygène (-2). Un allongement des liaisons cation Oc-anions s'impose afin de compenser l'excès de charge sur les O4. Ce résultat conforte la valeur calculée de Ψ dans l'eastonite ($58^\circ 72'$). Dans le cas de la phlogopite, c'est le phénomène inverse qui se produit, car la valence reçue par les oxygènes (O4) est inférieure à 2 ($V = 1,95$ u.v.), un raccourcissement des distances cation-anions est indispensable pour stabiliser la structure de la phlogopite, $\psi = 57^\circ 56'$.

Deux questions se posent:

- A partir du modèle de la valence de liaison, peut-on prévoir le mode de distorsion des octaèdres?
- Est-il possible de l'affecter à un site particulier (M1 ou M2)?.

Nous ne pouvons pas prétendre uniquement à partir de cette approche qualitative et moyenne y répondre et notamment dans le cas du feuillet Oc. Seules des mesures directes par affinements de structures ou des modèles structuraux qui lient la structure à la composition peuvent rendre compte de la relation cation-distorsion et dimension latérale de la couche octaédrique. En effet, Toraya (1981), à partir d'une compilation d'affinements de structures réalisée sur des micas à caractère trioctaédrique et intermédiaires diocta- trioctaédrique (MTM) a montré d'une part, que la dimension, selon b, de la couche Oc (fig. I-6) est proportionnelle au rayon cationique et d'autre part, que le degré de distorsion des sites Oc est différent d'un site à l'autre (M1 et M2) et même au sein d'un même type de site (fig. I-7).

Un troisième type de distorsion a été rapporté par Takeda et Ross (1975) sur une biotite 2M1, il résulte d'un coulisement parallèlement à b, et en sens opposé, des plans anioniques (O3 et OH), de part et d'autre des cations Oc (fig. I-8).

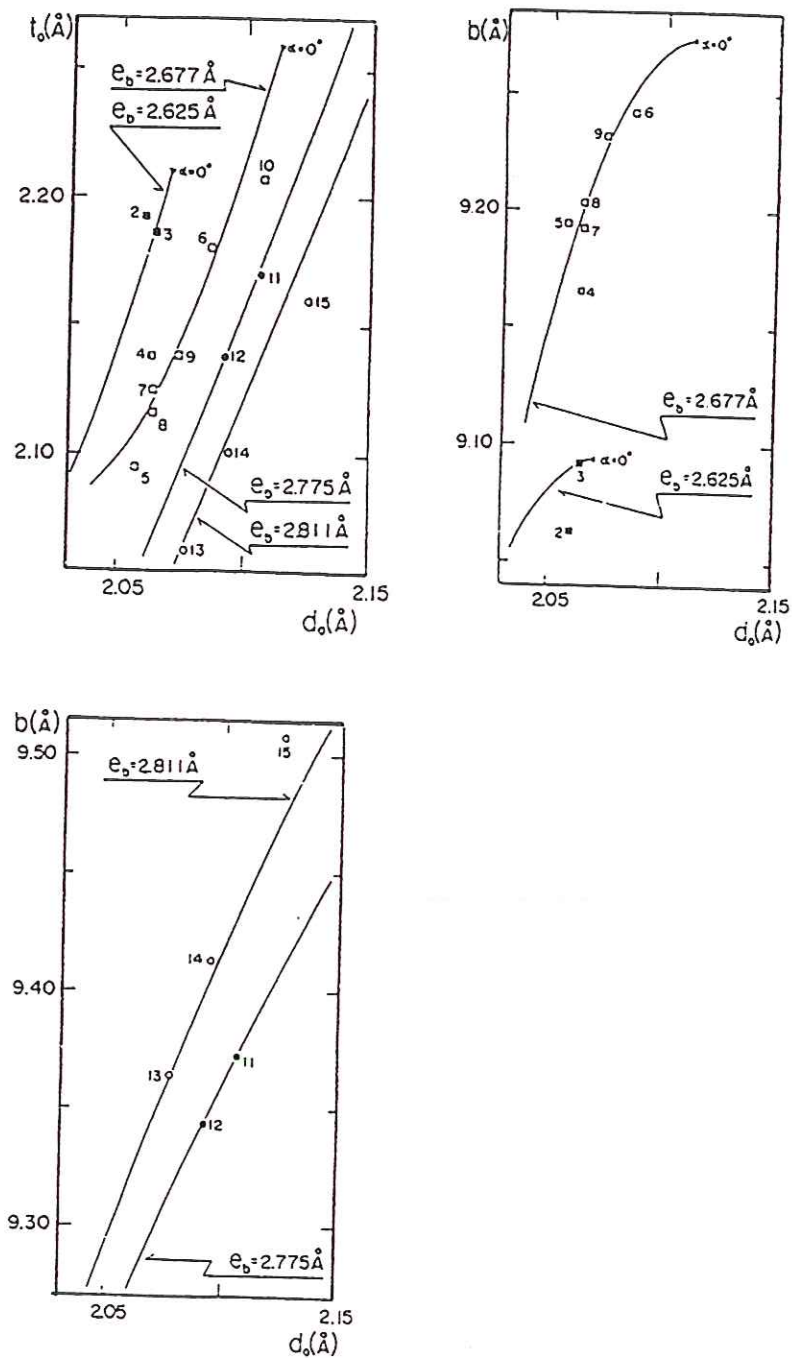


Figure I-6

Projections de t_o (épaisseur du couche octaédrique) et de b (dimension latérale selon b) calculés et observés en fonction de la distance moyenne cation-anion octaédrique d_o dans la même série de micas, selon Toraya (1981).

2-2- *Distorsion et dimension latérale de la couche tétraédrique (Te)*

Nous venons de voir que toute modification de la composition de la couche Oc entraîne une variation de la dimension latérale de celle-ci. Le même phénomène se produit dans le cas de la couche Te des micas. La fixation en site Te de tout cation autre que le silicium ($r_i = 0,26 \text{ \AA}$) comme par exemple: $\text{Fe}^{3+} = 0,49 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{3+} = 0,39 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} = 0,57 \text{ \AA}$ (Shanon, 1976) induit une augmentation de la dimension latérale de la couche Te égale à $3\sqrt{2}d_e$, d_e est la distance moyenne cation-O3.

Dans une couche Te libre théorique en géométrie hexagonale, on estime les variations de la dimension latérale induite par la substitution Si \Rightarrow Al à:

$$b(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x) = 9,15 \text{ \AA} + 0,74 x \text{ (Bailey 1984)}$$

De la même manière, toute substitution tétraédrique mettant en jeu des cations de charge différente modifie la répartition des charges et induit systématiquement la distorsion du polyèdre tétraédrique (fig. I-9). Le mica tétrasilicique magnésien (MTM) s'est révélé un composé idéal pour illustrer l'étroite relation entre la distance cation-anion, la charge des cations et le mode de distorsion des tétraèdres (Robert, 1981). Les prévisions structurales obtenues à partir des corrélations entre valence de liaison et charge des cations (voir paragraphe 2) sont en accord avec tous les résultats d'affinements de structures réalisés sur les micas tétrasiliciques par Takeda et Burnham (1969), Toraya et al. (1976) et Toraya (1977).

3- *Distorsion du site alcalin*

Comme dans les couches Te et Oc, la géométrie du site alcalin peut subir une distorsion lorsque le cation alcalin est déplacé (ex: altération) ou remplacé par un autre cation de rayon ionique et/ou de charge différents. La distorsion consiste en un décalage, parallèlement au plan (001) des couches tétraédriques successives (ex: muscovite-2M1). Dans le cas de la paragonite 2M1, l'amplitude du décalage entre les centres des couronnes tétraédriques est plus important que dans la muscovite ($0,23 \text{ \AA}$). Cette distorsion est due à la répulsion des O3 à travers l'espace interfoliaire compacté en raison de la faible dimension du sodium (fig. I-10). Le cation peut limiter la fermeture du site alcalin (Radoslovich et Norrish, 1962). Ce résultat a été appuyé par Hewitt

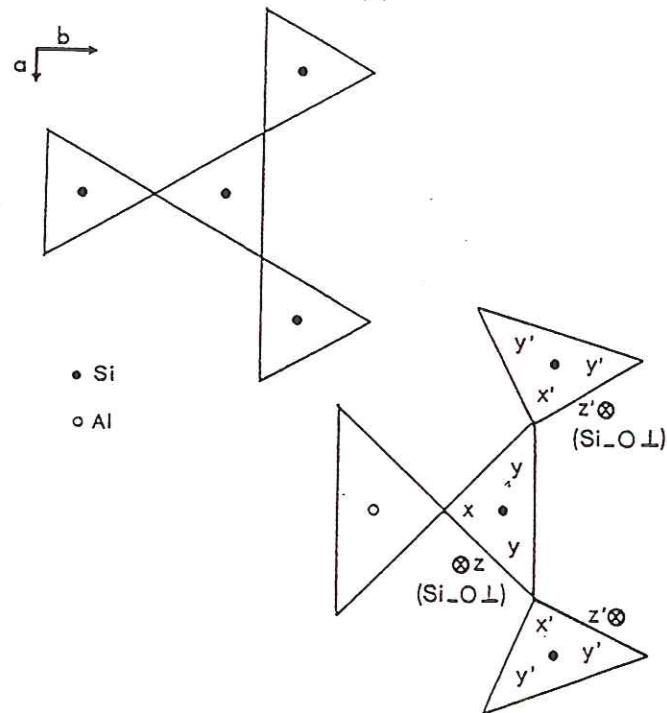


Figure 1-9

Exemple de distorsion induite par une substitution hétérovalente (Si-Al) dans le feuillet tétraédrique, d'après Robert (1981).

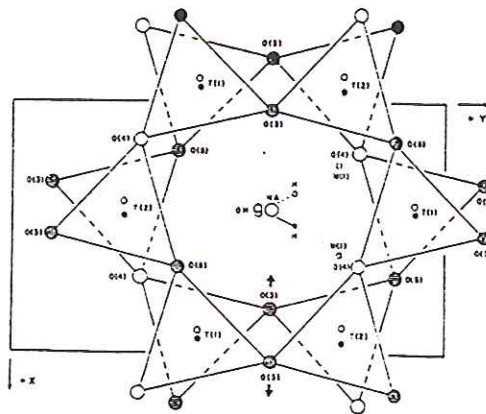


Figure:1-10

Illustration de la distorsion du site alcalin dans le cas de la paragonite-2M1. Les deux flèches indiquent la répulsion des O3, d'après Lin et Bailey (1984).

et Wones (1975) dans le cas des Al-biotites ferreuses, également par Robert (1976) dans des micas titanifères et plus récemment dans des micas magnésiens sodiques (Liu, 1989).

4- Adaptation dimensionnelle des couches Te et Oc

Dans la majorité des micas, la dimension de la couche Te est supérieure à celle de la couche Oc, l'écart est de l'ordre de 3 à 5%. L'accord dimensionnel entre les deux couches est un paramètre fondamental qui contrôle leurs stabilités relatives. L'écart ne peut être résorbé que par la déformation des couches Te et Oc (Radoslovich, 1960). Cet auteur a proposé quatre modes de distorsion pour réduire la taille de la couche Te, dont le moins énergétique pour la structure est la rotation tétraédrique α . Les tétraèdres tournent autour de la direction parallèle à c^* ; le polyèdre de coordination du cation interfoliaire devient ditrigonal (fig. I-11). Donnay et al. (1964, b), proposent un modèle qui permet à la fois de remonter aux distorsions induites par les différentes substitutions cationiques, et de les quantifier. C'est un modèle fondé uniquement sur des considérations géométriques qui permet d'accéder aux variations structurales des micas. Néanmoins, l'usage de ce modèle est limité aux micas trioctaédriques de polytype 1M. Donnay et al. (1964 b) montrent que l'adaptation dimensionnelle des feuillets fait intervenir deux types de distorsions.

La première affecte les Oc; elle s'exprime par un aplatissement de l'octaèdre perpendiculairement à l'axe c^* , et se mesure par l'angle Ψ que fait la grande diagonale de l'octaèdre avec la direction c^* (fig. I-12). Dans un Oc régulier $\Psi = 55^\circ 44'$, un aplatissement des octaèdres se traduit par une augmentation de cet angle Ψ . D'une manière générale, cet angle est très peu variable (Hazen et Wones, 1972; Robert, 1981) par comparaison à la rotation tétraédrique α .

La deuxième distorsion consiste en une rotation des Te selon Si-O₃, \perp au plan (001). Elle s'exprime par l'angle α défini comme la moitié à l'écart à 120° de l'angle au sommet du pseudo-hexagone de base du polyèdre de coordination du cation compensateur (fig. I-11). Lorsque la couche tétraédrique est régulière, $\alpha = 0^\circ$.

5- Calcul des paramètres de distorsion et stabilités relatives des micas

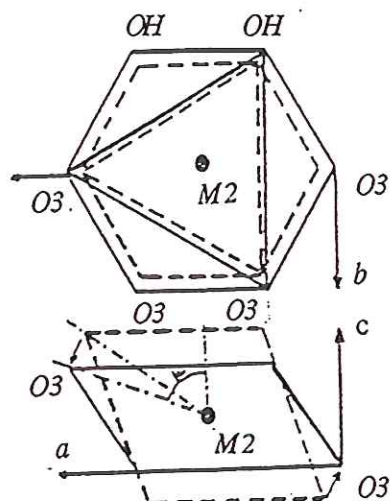


Figure I-11

Projection d'un octaèdre dans le plan (001), avant la distorsion (octaèdre tracé en ligne discontinue) et après compression (trait plein) selon c^* (Donnay et al., 1964 b).

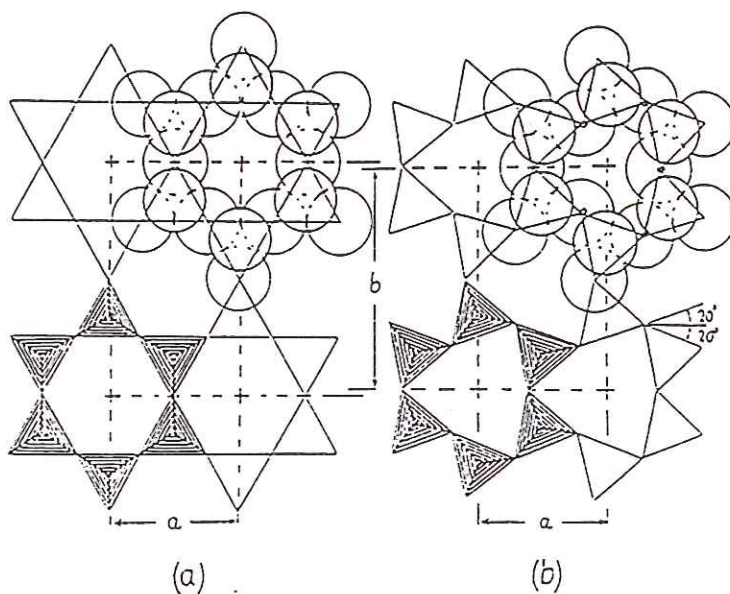


Figure I-12

Projection dans le plan (001), d'une couche tétraédrique de géométrie hexagonale idéale (a), et du même feuillet après la distorsion (b), par rotation des tétraèdres d'un angle $\alpha = \pm 20^\circ$, d'après McCauley et Newnham (1971).

5-a- Calcul des paramètres de distorsion (α et ψ)

Malgré la rareté des pôles purs et la difficulté d'obtenir des monocristaux, nous disposons d'une base de données assez importante d'affinements de structures sur les micas (voir compilation de Weiss et al., , 1992). Ceux-ci ont permis d'accéder à des informations structurales locales et directes: le remplissage des sites, la distribution cationique intersites, les groupes de symétrie, la géométrie des polyèdres et d'autres données structurales qui ont permis de comprendre les mécanismes d'ajustement des feuillets Oc et Te. Cet ensemble d'informations a été à l'origine de l'élaboration de modèles qui lient la structure à la composition et a permis de considérer la stabilité de toute phyllite non seulement en fonction des paramètres physiques, mais également en terme de structure.

Deux paramètres structuraux reviennent souvent dans la caractérisation structurale des micas, ce sont la rotation tétraédrique α et la distorsion des octaèdres ψ . De nombreuses relations sont proposées dans la littérature pour les estimer.

☛ A partir du paramètre de maille b : Donnay et al. (1964, b), partant de la structure idéale des micas ont proposé les equations:

$$\cos \alpha = b/4 \text{ dt } \sqrt{2}. \quad (1)$$

$$\sin \psi = b/3 \text{ d}_0 \sqrt{3}. \quad (2)$$

où b est le paramètre de la maille ($b = 6 \text{ d}_{060}$), d_0 est la distance moyenne cation-anion Oc et d_t la distance moyenne cation-anion dans les tétraèdres. La distance d_t n'est pas mesurée, mais calculée. Hazen et Burnham (1973) ont proposé une relation, fondée sur l'observation d'une dizaine de structures de micas, qui permet le calcul de d_t à partir de la composition tétraédrique:

$$d_t = 0,163 \text{ }^{[4]}(\text{Al}/\text{Al} + \text{Si}) + 1,608 \text{ \AA} \quad (3)$$

☛ A partir de la composition et des données diffractométriques, Radoslovich et Norrish (1962), ont proposé la relation (4), pour calculer α :

$$\cos \alpha = (b_{\text{obs}} / b_{\text{tétra}}) \quad (4).$$

b_{obs} : est déterminé à partir des spectres de rayons X, ou estimé à partir de la composition (Radoslovich, 1962).

$b_{\text{tétra}}$: est calculé à partir de la relation (5):

$$b_{\text{tétra}} = 9,051 + 0,254 \cdot x \text{ (Å)} \quad (5)$$

x : étant la fraction d'aluminium dans la couche Te ($\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$).

☛ McCauley et Newman (1971), partant des données structurales sur 13 micas et de l'approche de Donnay et al. (1964 b), ont proposé la relation (6) qui associe l'épaisseur de l'espace interfoliaire et la distance O1-O2 dans les tétraèdres à la rotation tétraédrique α :

$$\Delta = K_{\text{obs}} \alpha \quad (6)$$

$$\Delta = \sqrt{[4/3 \cdot x^2 \sin^2 (60^\circ + \alpha^\circ) + y^2]} - \sqrt{[4/3 \cdot x^2 \sin^2 (60^\circ - \alpha^\circ) + y^2]}.$$

x : distance O-O des tétraèdres, y demi-épaisseur de l'espace interfoliaire.

$$K = 0,047 \text{ Å/degré}$$

☛ Tateyama et al. (1977) ont proposé la relation (7) qui combine le paramètre de maille b et la distance réticulaire basale (001), obtenus à partir des diffractogrammes de rayons X, à la distance cation alcalin (potassium)-oxygène. $d_{\text{(K-O)}}$ est déterminée à partir de la relation:

$$d_{\text{(K-O)courte}} = 3,676 - 0,0076 \cdot \nu_K \text{ (Å)}$$

ν_K : représente la fréquence de vibration du polyèdre anionique du potassium.

$$\alpha = \arctan (\sqrt{3} - 6 \cdot \sqrt{d_{\text{(K-O)}}^2} - 0,25 \cdot [(d_{001} - 6,642)^2] / b) \quad (7)$$

5-1- Stabilités relatives

En pétrologie, nous sommes à présent en mesure à partir de la composition des biotites de déterminer d'une façon rapide et précise les affinités magmatiques des roches-mères (Nachit et al., 1985). Nous pouvons également, connaissant indirectement l'un des paramètres intensifs T , P , $f\text{O}_2$, $f\text{H}_2\text{O}$, $f\text{HF}$ par l'étude des inclusions fluides, par thermométrie (biotite -

grenat, biotite - apatite), un équilibre de phases donné, remonter aux autres paramètres. L'utilisation du diagramme triangulaire, par exemple, $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3$ de Nocholds (1947) permet de distinguer une association de biotites + amphiboles d'une association à biotite seule ou de celle à biotite et muscovite. Le rapport $[6]\text{Al}/[4]\text{Al}$ ou la teneur en $[4]\text{Al}$ sont respectivement utilisés pour contraindre les conditions P, T de cristallisation et comme indicateur de l'origine de la roche. A partir de là, il est clair qu'il existe une relation étroite entre la composition des biotites et la composition globale du milieu de genèse, et que les paramètres intensifs sont déterminants dans la cristallisation et la cristallinité des biotites comme cela a été démontré expérimentalement (Eugster et Wones, 1962, 1965; Rutherford, 1969, 1973).

Pour les cristallographes la structure est un paramètre aussi important que ceux cités ci-dessus. Le minéral ne peut pas indéfiniment s'adapter aux variations physico-chimiques, il existe un seuil géométrique critique défini par la charge et le rayon ionique des cations, au-delà duquel le mica ne peut pas être stable. L'annite sodique comme on le verra plus loin (chapitre IV) ne peut être stable en raison du trop faible rayon ionique de Na. Dans leurs études sur la synthèse et la stabilité des micas dans le système magnésien, Robert, (1981) et dans celles portant sur leurs équivalents ferreux Nachit (1976), ont mis en évidence des domaines de solutions solides dont les limites sont définies par un rapport d_t/d_o constant, d_t et d_o étant les distances moyennes cation-oxygène dans les tétraèdres et les octaèdres respectivement. Toraya (1981) se fondant également sur le critère dimensionnel suggère que la répulsion occasionnée par le rapprochement des cations à la suite de l'allongement des arêtes liées (e_s : shared edges) serait à l'origine de la déstabilisation des micas (fig. I-13). Dans les biotites naturelles issues de roches métamorphiques (Guidotti et al., 1975) ont montré que la rotation tétraédrique (α) ne dépasse pas 11° , ils suggèrent également qu'une limite dimensionnelle soit déterminante dans la stabilité des biotites et recommandent une étude exhaustive de la corrélation entre α et la composition des biotites naturelles. Nous pensons plutôt qu'une étude comme celles engagées par Hazen et Prewitt (1977), Hazen et Finger (1978), Hazen et Wones (1978) dans le but de prévoir les conditions thermodynamiques de stabilité des micas en fonction des considérations géométriques serait également un thème à développer.

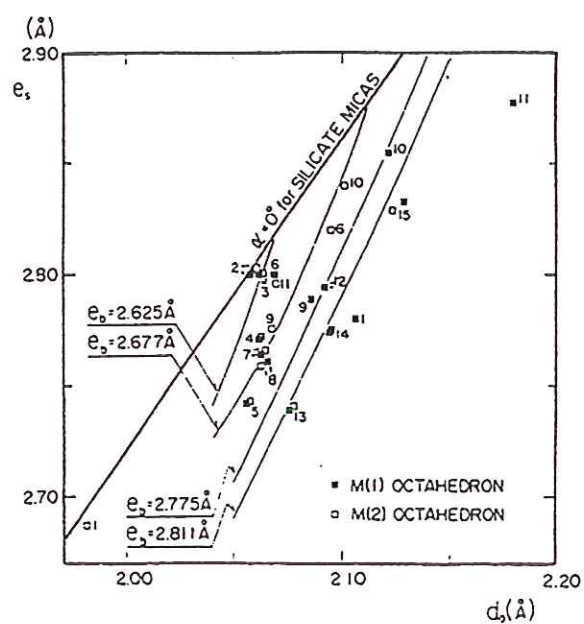


Figure I-13

Projection de e_s observées (distances des arêtes communes aux sites M1 et M2) en fonction de d_o (distance moyenne cation octaédrique-anion). Les droites en traits pleins sont calculées. D'après Toraya (1981).

6- Groupement hydroxyle (OH)

Dans l'étude des phyllosilicates en général et dans les micas en particulier, on a porté un grand intérêt à celle des groupements OH, en raison de leur disposition et par le fait que leurs caractéristiques sont susceptibles d'influencer fortement les propriétés physico-chimiques des micas.

Les groupements OH assurent avec les O3 la coordinence des cations octaédriques, le rapport OH/O3 est de 1/2. Ces hydroxyles, au nombre de deux par unité formulaire calculée sur la base de 11 oxygènes, sont situés de part et d'autre du feuillet Oc, face aux couronnes Te. Communément, les OH sont décrits comme des dipôles orientés parallèlement à l'axe c^* , dans les micas trioctaédriques, à la même cote que les O3. En réalité, l'orientation du dipôle OH dépend de la structure et de la composition du mica. Giese (1971) est le premier à avoir effectué des calculs d'énergie réticulaire dans les micas. Selon ce modèle, les OH s'orientent dans la direction qui minimise l'énergie potentielle de la structure du mica. Dans la muscovite, le dipôle OH est incliné de 18° par rapport au plan (001), il n'est pas projeté selon c^* mais selon la bissectrice de l'angle entre les plans (001) et (010). Cette valeur, diffère de quelques degrés de celle obtenue par affinement de la structure de la muscovite (Radoslovich, 1960).

Par spectrométrie infrarouge, Serratos et Bradley (1958), Vedder (1964) et Jørgensen (1966) ont démontré sur un monocristal de phlogopite que le groupement OH est situé dans un plan perpendiculaire à (001) et dirigé vers le cation compensateur. Il existe une répulsion importante, K^+-H^+ , qui augmente la constante de liaison O4-H et produit des variations des distances interatomiques dans l'ensemble de la structure du mica. Dans les biotites ferreuses (ex: annite), il est probable que les groupements OH soient légèrement inclinés par rapport à la position perpendiculaire à (001) en raison de la dissymétrie de la distribution des charges induite par la présence de Fe^{3+} , Al^{3+} , et des sites vacants dans les sites Oc (fig. I-14)

7- Polytypisme

L'empilement des unités Te-Oc-Te ne se résume pas à une simple succession selon à l'axe c^* , tel que nous l'avons décrit dans la structure idéale

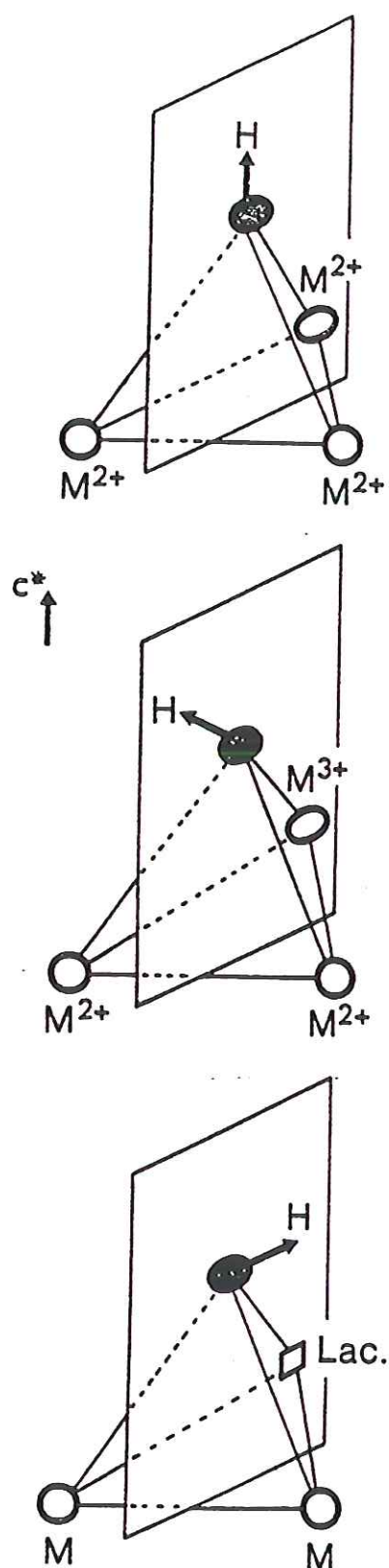


Figure 1-14

Effet de la dissymétrie de la répartition des charges octaédriques sur l'orientation du groupement hydroxyle, d'après Robert, 1981)

des micas. C'est un agencement qui se fait dans un ordre bien déterminé, il peut être désordonné, cas très rare, comme il peut être ordonné et périodique tel est le cas de la plupart des micas rencontrés dans la nature. Deux micas qui ne diffèrent que par le mode d'empilement des unités **Te-Oc-Te** sont dits polytypes. Un polytype complexe est une structure qui regroupe plusieurs types d'empilements. Smith et Yoder (1956) ont dénombré 6 modes d'empilement théoriques des unités **Te-Oc-Te** (fig. I-15), qu'ils ont réparti en 3 groupes. Dans le premier groupe, l'empilement se fait selon un seul axe et dans deux directions différentes à $\pm 180^\circ$ donnant naissance aux polytypes 1M et 2Or. Dans le second, l'empilement s'effectue selon deux axes, les unités successives sont à $\pm 60^\circ$ ou $\pm 120^\circ$ donnant naissance aux polytypes 2M1 et 2M2 et enfin, un troisième groupe, représenté par les polytypes 3T et 6H dans lesquels l'empilement se fait selon trois axes et respectivement à $\pm 120^\circ$ et $\pm 60^\circ$. Parmi ces six modes, se sont les polytypes 1M, 2M1, 2M2, et 3T qui sont les plus fréquents; 6H n'a pas été observé jusqu'à présent dans les micas naturels.

Dans les micas trioctaédriques, c'est le polytype 1M qui est le plus fréquent, 2M1 et 2M2 et 3T sont moins abondants.

8- *Ordre/désordre*

8-1- *Couche tétraédrique*

Dans les micas en général, l'ordre dans le feuillet **Te** est relativement rare. Il l'est encore moins dans les biotites (s.l.). Dans la cas de l'annite, la ferri-annite comme dans la phlogopite, les affinements de structure ont montré que la distribution des cations **Te** est désordonnée (Donnay et al., 1964, a et b; Hazen et Burnham, 1973). En revanche pour des compositions plus riches en aluminium comme par exemple la sidérophyllite, en raison de la substitution de Si par Al, il s'établit comme on le verra par infrarouge une mise en ordre qui consiste à une alternance des cations -Si-Al-Si-Al dans la couronne **Te**.

8-2- *Couche octaédrique*

Dans le cas des biotites (s.l.), de nombreux travaux d'affinements de structures ont montré que la dimension des sites M1 et M2 est en moyenne équivalente et que la distribution des cations **Oc** est désordonnée (Steinfink,

1962; Donnay et al., 1964, a et b; Hazen et Burnham, 1973; Takeda et Ross, 1975). Cependant, comme l'ont montré, Sanz (1976) par RMN et Levillain (1982) par spectrométrie Mössbauer, les biotites riches en aluminium présentent un feuillet Oc partiellement ordonné.

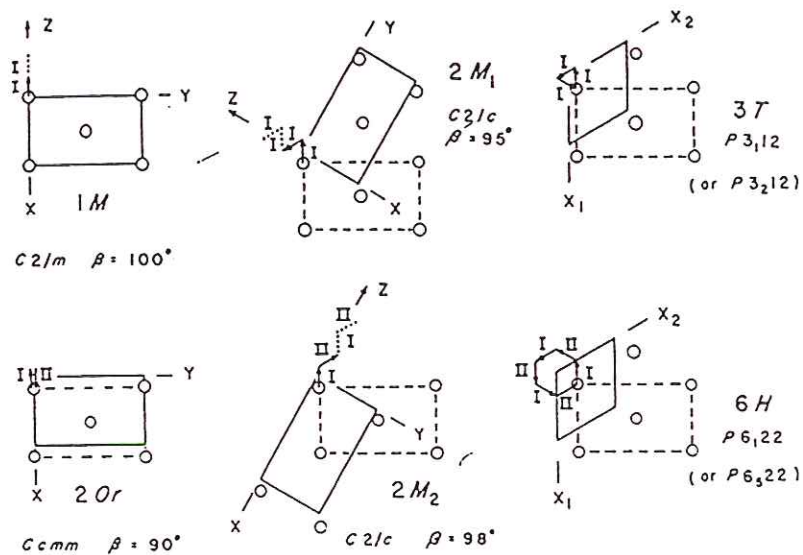


Figure I-15

Représentation des six polytypes standard dans les micas (Bailey, 1984).

II- Les biotites dans leur contexte pétrogénétique. Problématique et objectif du travail

Les biotites ont un large domaine de stabilité physico-chimique, ce sont des minéraux que nous trouvons dans différents environnements géologiques, aussi bien dans les roches ignées, dans les roches métamorphiques que dans les roches sédimentaires. La caractérisation chimique et structurale de ces phases est importante, car elle permet de remonter aux conditions physico-chimiques prévalent lors de leur cristallisation, en particulier, PH_2O , PH_2 , PO_2 , T , et également d'évaluer la composition du fluide avec lequel elles étaient en équilibre notamment leurs teneurs en fluor et en chlore. Mais, pour plusieurs raisons, cette caractérisation peut être difficile ou erronée, ce qui se répercute systématiquement sur la qualité des informations que nous pouvons en déduire. Une mauvaise estimation du rapport $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{tot}}$ ou le choix du modèle d'expression de l'activité de la biotite dans un équilibre peuvent affecter sévèrement toute étude thermométrique ou tout calcul de la composition de la phase fluide présente lors de la cristallisation. Guidotti et Dyar (1991) ont montré précisément comment le rapport $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}$ ainsi que la teneur en aluminium octaédrique sont généralement sous-estimés, et qu'un ajustement est nécessaire (fig. I-16). Ainsi, après avoir corrigé le rapport $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}$ dans une biotite issue d'une roche métamorphique à graphite, Guidotti et Dyar (1991) ont enregistré une baisse de température de 45°C pour le thermomètre biotite-grenat.

1- Biotites hydroxylées

De nombreux auteurs (Dodge et Moore, 1968; Dodge et al., 1969; Albuquerque, 1973; Barrière et Cotten, 1981; Crecraft et al., 1981, etc.) se réfèrent, au diagramme triangulaire de Wones et Eugster (1965) pour la détermination de $f\text{O}_2$. L'opération consiste à reporter la composition de la biotite (le rapport $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}$) sur ce diagramme établi à partir des biotites obtenues expérimentalement dans différentes conditions rédox (fig. II-17). Cette approche, bien qu'approximative dans l'estimation de $f\text{O}_2$, exige la connaissance de la teneur en Fe^{3+} (déterminée par voie chimique généralement ou supposé égale à 15%) et admet la déprotonation comme le seul mécanisme d'oxydation, cela bien que dans leur grande majorité, les biotites naturelles présentent un taux non négligeable de sites octaédriques vacants (0,1 à 0,4%, d'après Foster, 1960).

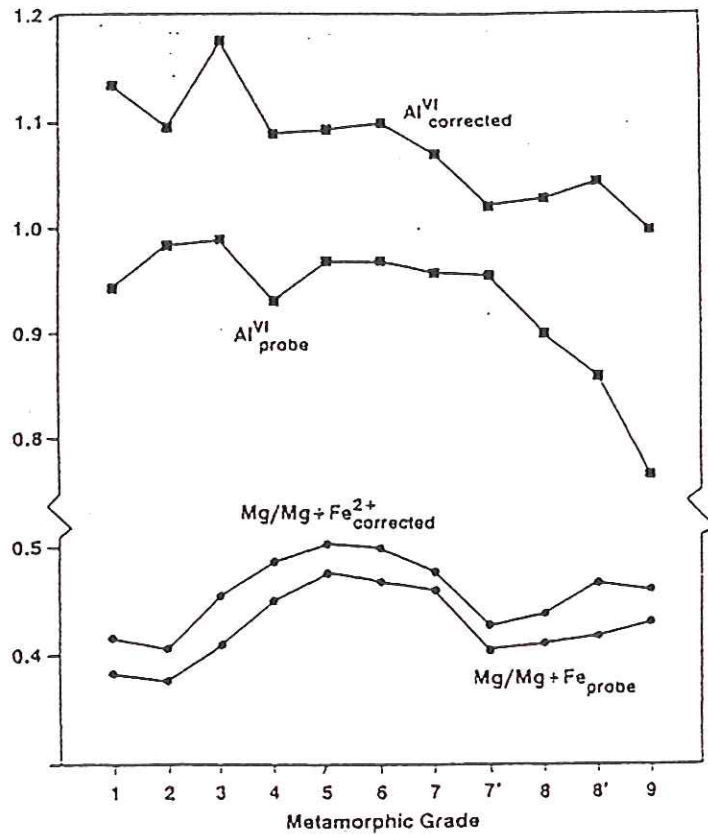


Figure I-16

Illustration de la correction de la composition octaédrique de biotites naturelles notamment le rapport $Mg/Mg+Fe^{2+}$ et $[6]Al$, après ajustement des teneurs en $[4]Fe^{3+}$ et $[6]Fe^{3+}$, d'après Guidotti et Dyar (1991).

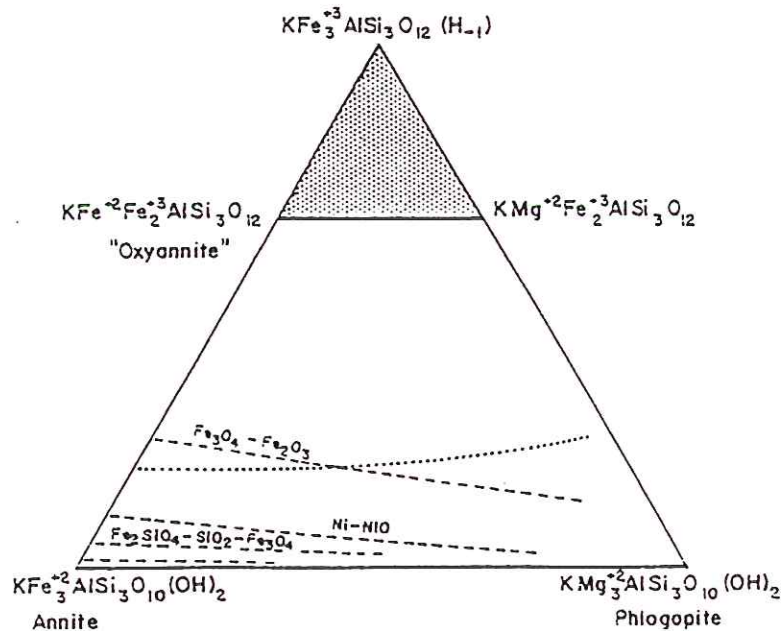
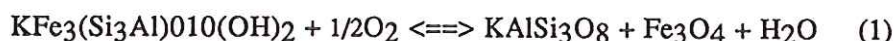


Figure I-17

Système ternaire $KFe^{2+}_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 - KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 - KFe^{3+}_3(Si_3Al)O_{12}(H-1)$ où sont représentées des compositions de biotites de référence (en tirets) obtenues expérimentalement pour différents assemblages tampons ($Fe_2O_3-Fe_3O_4$, $Ni-NiO$, $SiO_2-Fe_2SiO_4-Fe_3O_4$), d'après Wones et Eugster (1965).

Dans le cas où la biotite est en présence de feldspath et de magnétite ou d'hématite, une estimation de fH_2O est possible.



Biotite

Feldspath

Magnétite

$$K = (a_K)^{feld} * (a_{Fe})^{mt} * PH_2O / (a_{Fe})^{biot} * (PO_2)^{1/2}$$

$$\log K = \log PH_2O - 1/2 \log PO_2 - 3 \log (a_{Fe})^{biot}$$

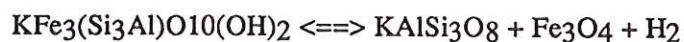
En raison de son importance en pétrologie, l'équilibre biotite \rightleftharpoons magnétite + feldspath a fait l'objet de nombreuses études depuis les premiers travaux de Eugster et Wones (1962) et de Wones et Eugster (1965). Dans une roche donnée, ignée ou métamorphique, connaissant le rapport $Mg/Mg+Fe^{2+}$ et la température, les auteurs se réfèrent au diagramme divariant température- fO_2 à pression constante (fig. I-18) pour estimer la fO_2 maximale à laquelle la biotite a cristallisé. Si fO_2 et la température peuvent être déterminées indirectement comme par exemple à partir du couple d'oxydes ilménite-magnétite (Buddington et Lindsley, 1964), fH_2O peut être calculée à partir de la relation (6') de Wones et Eugster (1965):

$$\log fH_2O = 3428 - 4212 (1-x_1)^2/T + \log x_1 + 1/2 \log fO_2 + 8,23 (\pm 0,20) \quad (6')$$

Cependant, si nous tenons compte, outre les approximations effectuées dans l'établissement de cette relation, de la complexité structurale des biotites, le calcul de fH_2O devient approximatif. Il faut souligner à titre d'indication que PH_2O peut varier d'un facteur 10^3 lorsque le rapport $X_{Fe} = Fe/Fe+Mg$ varie de 0 à 1, avec $a_{Mt} = a_{Fe} = 1$.

En effet, dans leur travail sur la stabilité des biotites, Wones et Eugster (1965) ont montré que ni le modèle moléculaire ($a_{biotite} = Fe/Fe + Mg$) ni le modèle ionique $a_{biotite} = (X_{Fe^{2+}})^3$, ne sont valables pour exprimer l'activité de la biotite sur le joint annite-phlogopite. Ils concluent que la solution solide le long du joint annite-phlogopite est non idéale et trouvent en adoptant le modèle des solutions non régulières un coefficient d'activité de l'ordre de 10^{-3} . Ce résultat a été contesté par Muller (1972) qui suggère, en l'absence de l'aluminium et dans le cas où la teneur en Fe^{3+} est faible, que l'activité de la biotite peut être exprimée par le modèle ionique. Wones (1972), Czmanske et Wones (1973) approuvent et appliquent ce résultat aux biotites des granites du complexe de Finnmarka.

Il en résulte que toute erreur sur le rapport $Mg/Fe+Mg$ ou sur la teneur en Fe^{3+} ainsi que dans le choix du modèle d'expression de l'activité de la biotite aboutit à des résultats erronés, de PH_2O ou également dans le calcul des propriétés thermodynamiques standardes de formation, H_0 et S_0 , de l'annite ou de la sidérophylite si nous nous intéressons à l'équilibre:



Une autre contradiction a été relevée par Muller (1972) dans le travail de Wones et Eugster (1965). Elle consiste à exprimer l'activité de la biotite dans un système binaire annite - (phlogopite + oxybiotite), alors qu'initialement toutes les biotites obtenues dans ce travail s'inscrivent dans un système au moins ternaire:



A ce propos, tous les auteurs retrouvent les premiers résultats de Wones (1963, b) et de Eugster et Wones (1965). Il existe en effet une étroite relation entre la teneur en Fe^{3+} et la fugacité d'oxygène imposée au cours des expériences. Partin (1984) et Rebbert (1986) ont adopté la technique de la membrane de Shaw (1963) pour contrôler fH_2 . Les micas obtenus présentaient la même tendance en fonction de fO_2 , une corrélation négative entre la teneur en Fe^{3+} et fH_2 (tab. I-2). Par ailleurs, dans leur grande majorité, les auteurs (Eugster et Wones, 1962; Wones, 1963 a, b; Wones et Eugster, 1965; Rimsaite, 1970; etc) se fondent sur cette corrélation $Fe^{3+}-fO_2$ ou fH_2 et admettent l'oxybiotite comme le mécanisme prépondérant dans l'oxydation des biotites ferreuses.

Un dernier problème qui mérite également d'être souligné est celui de la répartition intersites de Fe^{3+} . Là aussi, dans les premiers travaux sur la stabilité des biotites ferreuses (Eugster et Wones, 1962), ferro-magnésiennes (Wones et Eugster, 1965) et ferro-alumineuses (Rutherford, 1973) aucune investigation de cette répartition n'a été réalisée, les phases ayant été caractérisées uniquement par la diffraction des rayons X. Un seul travail a été effectué dans ce sens, celui de Guidotti et Dyar (1991) sur des biotites de roches métamorphiques.

Dans aucun des travaux réalisés jusqu'à maintenant sur la stabilité des biotites, excepté dans le travail récent de Redhammer et al. (1993) sur des annites de synthèses, nous n'avons relevé une caractérisation

| Expériences | T°(C) | P _{H2} (bars) | Fe ²⁺ /Fe ²⁺ +Fe ³⁺ | %H ₂ O |
|--|-------|------------------------|--|-------------------|
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | | | | |
| 17 | 801 | 143,0 | 0,954 | 2,6 |
| 26/30 | 748 | 102,4 | 0,955 | 2,8 |
| 6ACDE | 750 | 51,7 | 0,945 | 2,7 |
| 7BC | 669 | 51,7 | 0,940 | 2,7 |
| 13/22 | 549 | 51,7 | 0,950 | 2,8 |
| 3A/7A | 671 | 10,0 | 0,916 | 2,6 |
| 28/29 | 581 | 10,0 | 0,913 | 2,8 |
| 35/36 | 520 | 1,0 | 0,861 | 2,7 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | | | | |
| 41 | 750 | 102,4 | 0,892 | 2,2 |
| 10/10 | 749 | 51,7 | 0,890 | 2,3 |
| 19/21 | 640 | 51,7 | 0,900 | 2,4 |
| 15/16 | 640 | 10,0 | 0,828 | 2,3 |
| 23/24 | 550 | 10,0 | 0,830 | 2,5 |
| 31 | 520 | 1,0 | 0,769 | 2,4 |
| 39 | 520 | 1,0 | 0,762 | 2,4 |

Tableau: I-2

Résultats des expériences de "recuit" de biotites ferreuse et ferro-alumineuse à différentes conditions de fH_2 , d'après Rebbert (1986). Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} a été déterminé par voie humide.

systématique par infrarouge et Mössbauer de ces phases obtenues dans différentes conditions de T, P et fO_2 et dans un système aussi large que celui que nous comptons étudier.

+Objectif

Nous nous sommes fixé dans ce volet réservé aux micas du système $K_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, avant d'entreprendre la substitution $OH \Rightarrow F$, d'étudier la cristallogénie de ces phases par deux méthodes de type sonde structurale locale: absorption infrarouge et Mössbauer. Le but ne se limitera pas seulement à la mesure de la teneur en Fe^{3+} ou à la caractérisation par infrarouge de ces phases, il s'agira également de comprendre comment ces phases enregistrent les conditions d'oxydo-réduction du milieu de synthèse en conditions hydrothermales et à l'équilibre, quel est ou quels sont les effets des paramètres intensifs fO_2 et température sur la cristallogénie de ces micas ferreux, et enfin quelle est la part des contraintes structurales dans le contrôle de la chimie locale et des stabilités relatives des micas de ce système.

2- Biotites fluorées

Depuis que l'analyse du fluor dans les minéraux hydroxylés est devenue relativement routinière (début des années 70), de nombreux auteurs se sont intéressés directement ou indirectement à la substitution $OH \Rightarrow F$ dans les biotites. Ces travaux ont comporté aussi bien des études "in situ" (Evans, 1969; Kesler et al., 1973; Neiva, 1976; Zaw et Clark, 1978; Gunow et al., 1980; Pary et Jacobs, 1975, Pary et al., 1978; Nash, 1993; etc), autrement dit l'étude des biotites dans leur contexte géologique, que des investigations expérimentales par synthèses et détermination des équilibres (Munoz et Ludington, 1969, 1974, 1984), caractérisation par infrarouge, Mössbauer (Levillain, 1982 a; Dyar et Burns, 1986), RMN (Sanz et Stone, 1977; 1979; 1983) EXAFS (Manceau et al., 1990) et modélisation thermodynamique (Zhu et Sverjensky, 1992) ou cristallogénie (Mason, 1992).

L'étude de la substitution (OH,F) est importante à plus d'un titre. Le fluor est réputé comme un élément stabilisateur des biotites. Le partage (OH,F) est utile en thermométrie (thermomètre biotite-apatite de Stormer et Carmichael, 1971). Les biotites (OH,F) permettent enfin de remonter à la composition du dernier fluide avec lequel elles étaient en équilibre (f_{HF}). Le

fluor joue un rôle déterminant dans les processus de minéralisation (Cu, Mo, Sn, etc) et dans les propriétés physico-chimiques des liquides silicatés ayant généré les biotites.

Il ressort de cet ensemble de travaux un certain nombre de conclusions majeures concernant la réaction d'échange:*



a- La substitution OH => F dans les biotites dépend de la fugacité de HF (f_{HF}) du fluide en équilibre. Les expériences de Munoz et Ludington (1969, 1974, fig. I-19 a) sur des biotites (annite, sidérophylite et phlogopite) ont montré qu'à température et f_{O_2} constantes, et pour une même composition de mica le rapport $X_{\text{F(Biot)}} = \text{F}/(\text{OH}+\text{F})$ est étroitement lié au rapport $(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluide}}$.

b- X_{F} des biotites (s.s.) est contrôlé par le rapport $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ et précisément par l'exclusion Fe-F. Ce résultat est appuyé par le modèle thermodynamique de Ramberg (1952) et celui de Rosenberg et Foit (1977) fondé sur l'énergie de stabilisation du fer par le champ cristallin. Cette règle d'exclusion (Fe-F) se vérifie parfaitement par l'analyse globale des biotites naturelles à quelques exceptions près (fig. I-20) et a été vérifiée par RMN (Sanz et Stone, 1979).

c- A température, $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}}$, f_{O_2} et pression constantes, $X_{\text{FPhl}} > X_{\text{FAnn}} > X_{\text{FSid}} > X_{\text{FMus}}$ (fig. I-19 b). Cette différence de comportement est contrôlée par l'entropie de la réaction d'échange: mica (OH) \rightleftharpoons mica (F) (Munoz et Ludington, 1977).

d- Le fluor est réputé pour stabiliser les micas, notamment les variétés magnésiennes. La phlogopite fluorée fond à 1390°C à 1 bar, alors que son équivalent hydroxylé se déshydrate à 950°C à une pression d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ bars (Wones, 1967). En conditions hydrothermales le champ de stabilité thermique de l'annite (OH,F) se réduit énormément par rapport à son équivalent hydroxylé (fig. I-19 c). En revanche, dans des conditions relativement oxydantes, Munoz et Ludington (1974) ont enregistré une augmentation de la stabilité de l'annite fluorée de 70°C à NNO et 2 kbar.

*Certains des conclusions citées ci-dessous peuvent être controversées dans le cas où une phase hydroxylée est présente en association avec la biotite (Amphibole, Apatite, Topaze, etc.)

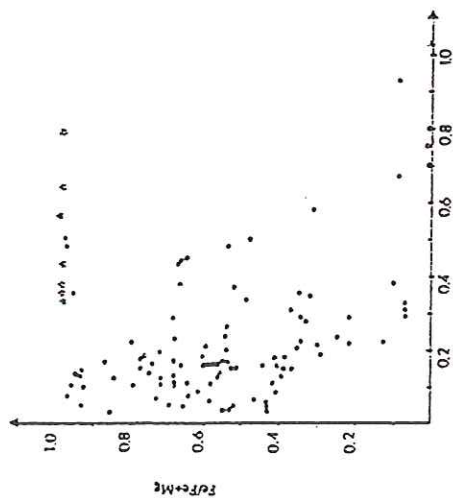


Figure 1-19 a
Corrélation du rapport X_F des biotites naturelles (●) établie à partir de la compilation de Munoz (1984) et des compositions des biotites (★) données par Nash (1991)

Figure 1-19 a
Résultats des réactions d'échange des biotites (annite et sidérophylite) pour deux tampons de fH_2O et pour différentes températures à 2 kbar. Les courbes (en tirets et en ligne continue) représentent les ajustements établis à partir des réactions d'échanges et la composition du fluide avec des tampons de fH_2O , d'après, Munoz et Ludington (1974).

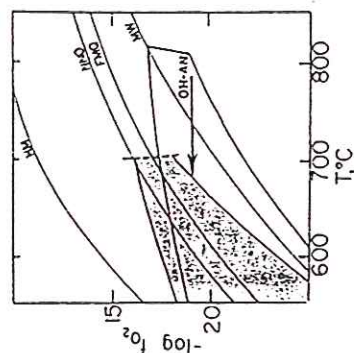


Figure 1-19 b
Proportions de fluor dans la phlogopite, l'annite, la sidérophylite et la muscovite, tamponnées par AFSQ (annite, fluorine, sillimanite et quartz) à 1 kbar. Les rectangles représentent les expériences d'équilibre, alors que les courbes sont calculées à partir des constantes d'équilibre (Munoz 1977, 1984).

Figure 1-19 c Champs de stabilité de l'annite hydroxylée et son équivalent fluoré, d'après Munoz et Ludington (1974).

e- Un effet timide de la fO_2 sur X_F de l'annite lorsque les conditions deviennent oxydantes (Munoz et Ludington 1974); au contraire dans le cas de la phlogopite, X_F augmente lorsque les conditions deviennent oxydantes (Munoz et al., 1969). Dans le milieu naturel, Ekström (1972) observe que X_F augmente dans des biotites coexistant avec l'hématite, ce qui est interprété par l'auteur comme le résultat de l'augmentation de l'activité du fluor avec l'oxydation, ce qui est vrai sous réserve que le rapport X_{Fe} soit resté constant.

f- De la composition de la biotite certainement, mais également de sa structure. Hazen et Wones (1972, 1978), Hewitt et Wones (1975), Robert (1981), Guidotti et al. (1975, 1977) et Farrow (1987, b) ont souligné l'importance des facteurs structuraux sur la stabilité relative de tout mica de formule structurale $XY_3Z_4O_{10}(OH)_2$. Le rayon ionique du cation Y ne peut pas être supérieur à 0.76 Å pour être compatible avec la structure de l'annite, car la déformation du site alcalin ne pourrait pas résorber l'écart dimensionnel entre couches octaédrique et tétraédriques (Hazen et Wones, 1972). De même, pour une composition octaédrique maintenue constante, par exemple Ni_3 , la substitution du germanium ne pourrait donner un mica stable (Farrow, 1987, a). Les facteurs structuraux contrôlent également les échanges anioniques: échange $OH \Rightarrow Cl$ (Volfinger et al., 1985) et échange $OH \Rightarrow F$ (Robert et al., 1993); ils jouent un rôle important dans le piégeage des anions.

+ Objectif

C'est sous cet angle que nous nous proposons d'étudier la substitution $OH \Rightarrow F$ dans les biotites et notamment dans les variétés ferro-alumineuses (Annite, Fe-eastonite et pour la composition correspondant à la limite supérieure de solubilité de l'aluminium dans les micas trioctaédriques ferreux: Es). La teneur en fluor, exprimée par $X_F = F/(F+OH)$, est légèrement plus élevée dans l'annite que dans la sidérophyllite lorsque ces deux micas sont équilibrés avec une même solution hydrothermale (Munoz et Ludington 1974). La liaison F-Fe semble plus favorable que F-Al (Ramberg, 1952), ce qui pourrait expliquer l'écart, bien que faible, des constantes d'équilibre $\log K_{Sid} < \log K_{Ann}$ (Munoz, 1984). De ce fait, la fraction atomique X_{Fe} est exprimée comme le rapport $(Fe+Al)/(Fe+Al+Mg)^{[6]}$ (Zhu et Sverjensky, 1992), en raison du comportement supposé similaire des cations Al et Fe vis-à-vis du fluor. Par ailleurs, Guidotti (1984) constate une anti-corrélation entre la teneur en Al et celle de F dans des phlogopites de roches métamorphiques (fig. I-21).

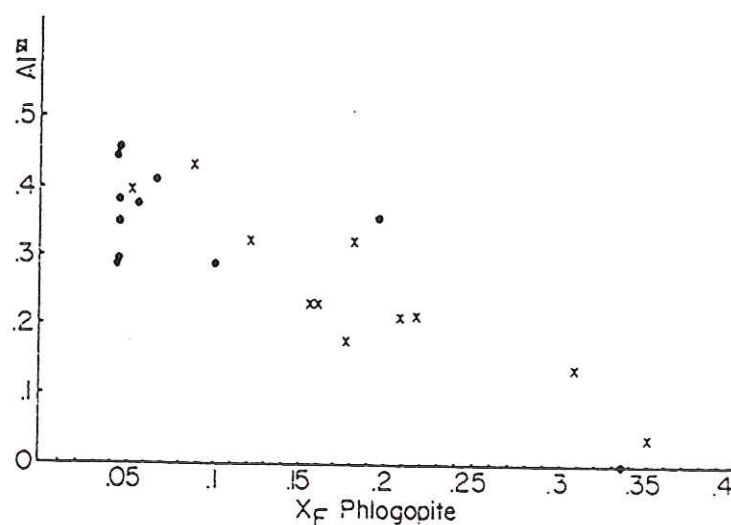


Figure I-21

Corrélation entre la teneur de $[6]Al$ et la teneur en F, exprimée par X_F , dans des phlogopites issues de deux auréoles métamorphiques (Guidotti, 1984).

L'association préférentielle Mg-F contribue certainement à l'incorporation du fluor et à sa répartition dans la structure du mica. On parle fréquemment de l'exclusion Fe-F, qui n'est que le reflet de l'association préférentielle Mg-F; elle n'est pas à l'origine de la déstabilisation de l'annite, comme le suggère Munoz (1984). La substitution $OH \Rightarrow F$ est régie, dans les biotites ferreuses comme nous essayerons de le démontrer, par des considérations structurales qui manifestement jouent un rôle prépondérant dans la stabilité relative de ces micas.

De la même manière que dans (II-1), des expériences de synthèses ont été réalisées pour différentes compositions, températures et fO_2 . Les techniques d'investigations seront celles utilisées dans (II-1). Encore une fois, mise à part la discussion des attributions et la validité des modèles de décomposition des spectres infrarouges et Mössbauer, le but est d'étudier la cristallogénie des micas ferreux et ferro-alumineux en présence du fluor dans différentes conditions d'oxydo-réduction. Il s'agit de démontrer que la substitution $OH \Rightarrow F$ induit, autant que toute autre substitution, des modifications structurales très importantes qui peuvent être à l'origine de la déstabilisation des micas.

3- La substitution $K \Rightarrow Na$

Dans les biotites (s.s.), le sodium est le deuxième occupant du site alcalin après le potassium, sa teneur peut atteindre 20% dans les biotites des roches ignées (Deer et al., 1962), voir 50% dans des biotites de laves (Franz et Althaus, 1976). Des micas trioctaédriques sodiques essentiellement magnésiens n'ont été décrits que récemment comme par exemple dans les complexes mafiques et ultramafiques métamorphisés, de Suisse (Keusen et Peters, 1980), également dans des éclogites rétro-morphosées, par Godard et Smith, (1983). Les équivalents ferreux sodiques n'ont pas été jusqu'à présent mentionnés dans la littérature. Par ailleurs, des études expérimentales sur la stabilité des micas dans le système: $Na_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ont été déjà réalisées dans ce système par Franz et Althaus (1974, 1976). D'après ces auteurs les micas ferreux sodiques ont un champ de stabilité beaucoup plus réduit que leur équivalents magnésiens.

+ Objectif

L'idée à la base de notre intérêt pour les micas ferreux-sodiques prend origine dans le travail de Weidner et Carman (1968) qui indiquent la synthèse de l'équivalent sodique de l'annite. Ce mica, est particulièrement important, car il doit nous permettre d'étudier l'effet de la substitution $K \Rightarrow Na$ sur la teneur en Fe^{3+} et globalement sur les variations de la chimie locale de l'annite. Nous avons donc, et en raison des résultats de Rutherford (1969) sur la stabilité de l'annite sodique, étendu notre étude aux biotites ferro-alumineuses sodiques et également dans le domaine hypoalumineux.

III- MATÉRIELS ET MÉTHODES

1- Produits de départ

Nous avons expérimenté les deux méthodes de préparation des produits de départ décrites dans les synthèses des micas dans le système: $K_2O-Na_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$.

a- Celle utilisée par Eugster et Wones (1962), qui consiste à mélanger mécaniquement sous acétone les constituants nécessaires: le fer est introduit sous la forme de Fe_2O_3 ou d'oxalate de fer ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$), le potassium et le silicium sous forme d'un verre binaire (SiO_2-K_2O) préparé selon la méthode de Schairer et Bowen (1955) et enfin l'aluminium sous forme de $\gamma-Al_2O_3$. Les proportions des constituants dans le produit final doivent être en accord avec la stoechiométrie souhaitée.

b- La méthode des gels est couramment utilisée dans la synthèse des micas (Hazen et Wones, 1972; Levillain, 1979; Monier et Robert, 1986; Nachit, 1986). Les ingrédients sont introduits à partir de solutions titrées de nitrates.

Nous avons opté pour la méthode des gels pour plusieurs raisons: elle est pratique en raison des nombreuses compositions étudiées, moins onéreuse, précise, et offre une cinétique de cristallisation beaucoup plus rapide que la méthode des oxydes.

La méthode des oxydes (a), bien qu'elle favorise la cristallisation de cristaux beaucoup plus grands (20 à 30 μm), nous a posé quelques difficultés:

☛ la première se situe au niveau de l'obtention du verre (SiO_2-K_2O). L'expérience s'est effectuée dans un four vertical associé à un système de trempe rapide afin d'empêcher la formation de bulles et la cristallisation de la tridymide. En général, nous n'avons pas réussi à conserver la composition initiale à cause de la perte de potassium (de 10 à 15%) lors de la fusion.

☛ le deuxième problème s'est posé avec l'utilisation de l'oxalate de fer (pureté 99,9%), qui modifie le système par l'introduction de CO_2 provenant de la décomposition de cet oxalate. D'autre part, nous avons observé une grande quantité de graphite dans les produits de synthèse obtenus à partir du mélange oxydes-oxalate.

Enfin, au terme des quelques expériences de synthèse que nous avons effectuées, nous avons constaté une omniprésence de verre résiduel qui témoigne d'une faible cinétique de réaction.

2- Préparation des gels dans le système $K_2O-Na_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$

Nous avons procédé selon la méthode décrite par Hamilton et Henderson (1968). Dans une première étape, on mélange dans un bécher en téflon les solutions de nitrates préalablement titrées de Fe^{3+} et Al^{3+} et les alcalins sous la forme de carbonates ($K_2CO_3-Na_2CO_3$), transformés en nitrates par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique. L'ensemble est mélangé quelques minutes jusqu'à la décomposition des carbonates. Ensuite, le TEOS (tétraéthylorthosilicate), composé organique source de silice est ajouté. Pour rendre miscible ce composé organique aux solutions nitrates, nous avons ajouté un volume d'éthanol équivalent à l'ensemble des solutions des nitrates plus le TEOS. Immédiatement, afin d'éviter l'évaporation du TEOS, nous l'additionnons goutte à goutte d'ammoniaque qui provoque l'hydrolyse de la silice et la précipitation des hydroxydes de Al^{3+} et Fe^{3+} .

L'étape suivante consiste à éliminer la phase aqueuse et à décomposer les nitrates. Le gel est séché pendant 24 heures à $100^\circ C$, puis transvasé dans un bécher en silice pour être porté à des températures plus élevées. La température est augmentée progressivement par paliers de $50^\circ C$ jusqu'à $600^\circ C$ afin de décomposer complètement les nitrates.

En ce qui concerne le système étudié, il faut souligner deux particularités.

2-1- Cas du fer métallique

Nous arrivons maintenant au problème du contrôle de la fugacité d'oxygène. Dans le système étudié, on note la présence d'un élément de valence variable, le fer. La valence du fer peut changer en fonction des conditions d'oxydo-réduction, la maîtrise de ce paramètre est donc indispensable. Cela peut se réaliser comme on va le préciser dans le paragraphe concernant le contrôle de fO_2 , par un assemblage tampon solide. Cette technique, de plus en plus contestée, permet de contrôler fO_2 pendant une durée limitée qui va dépendre de plusieurs paramètres tels que le type de conteneur (platine, argent-palladium ou or), la pression, la température, le type de tampon, etc... Donc, a priori, tenant compte de l'état de valence du fer

dans le gel (Fe^{3+}), et particulièrement dans les expériences à faibles fO_2 , l'équilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ risque de ne pas être atteint. Sur la base des expériences précédemment menées au CRSCM (Levillain, 1979; Monier et Robert, 1986; Nachit, 1986; Julliot et al., 1987) un rapport initial $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ égal à l'unité est recommandé. Nous avons rajouté systématiquement 50% de fer sous la forme métallique aux gels, en accord avec la stoechiométrie visée.

2-2- Cas du fluor

Pour les compositions globales fluorées, le fluor a été additionné au gel sous la forme de fluorure d'aluminium (AlF_3) et de potassium (KF). Dans certains cas, nous avons également utilisé le fluorure de fer (FeF_2). Quelque soit le mode d'introduction du fluor, on constate qu'au-delà d'un rapport $X_F = \text{F}/(\text{OH}+\text{F})$, variable selon la composition, la présence de la topaze associée au mica. Ce résultat suggère que la germination de la topaze n'est pas due à l'utilisation de AlF_3 comme source de fluor, comme l'avait suggéré Levillain (1979), mais que cette phase est bien un constituant intrinsèque des assemblages obtenus, puisqu'elle apparaît pour les mêmes valeurs de X_F , quelle que soit l'origine du fluor.

L'adjonction du fluorure d'aluminium et du fer métal s'est faite par broyage dans un mortier d'agate. De la même manière, les compositions intermédiaires entre les pôles sont obtenues par mélanges de gels.

3- Techniques de synthèse

Les synthèses ont été effectuées par voie hydrothermale. Le gel a été introduit dans une capsule en or ou argent-palladium dont le volume est calculé au préalable, en prévision des conditions de pression et de température, ainsi que de la quantité d'eau ajoutée au gel. L'eau est légèrement en excès. Chaque gel est additionné de 15% en poids d'eau de haute résistivité. La capsule est ensuite soudée à l'arc électrique puis mise dans un bain d'huile de silicone chauffé à 120°C , pour vérifier son étanchéité.

La plupart des synthèses ont été effectuées dans des autoclaves à joint froid (fig. I-22 a). Pour les expériences de deutération, nous avons utilisé les autoclaves à joint chaud (fig. I-22 b), en utilisant l'eau lourde comme fluide de remplissage de l'autoclave. Les variables sont la température, la pression et la fugacité d'oxygène.

Les échantillons sont nos micas de synthèse, en poudres, dont la taille des cristallites ne dépasse pas 3 micromètres. Cette caractéristique est très importante pour la spectrométrie Mössbauer, car nous pouvons considérer comme négligeables (approximation) les distorsions des spectres (élargissement et asymétrie des raies d'absorption) dues aux effets de texture et d'orientation (Pollak, 1962; Bowen, 1969; Annersten, 1975;etc). Bien que la taille des cristallites soit très petite, la préparation des échantillons a été faite avec beaucoup de soin. Plusieurs méthodes de préparation sont proposées dans la littérature (Dyar, 1984). Nous avons utilisé celle proposée par Levillain (1981). Elle consiste dans un premier temps à broyer l'échantillon en présence d'acétone et ensuite à rajouter un liant (gomme du Sénégal), L'ensemble est étalé sur une feuille d'aluminium. Cette technique a un double avantage: d'une part, elle permet d'homogénéiser l'échantillon afin d'éviter une orientation des cristallites de micas et d'autre part, elle permet de minimiser l'oxydation pouvant survenir au cours du broyage (Genlder, 1978) et de l'acquisition. L'échantillon inclus dans la "colle" est relativement protégé de l'air. Dans certaines expériences (ex: Annite 600°C, NNO), le mica est associé à de la magnétite et à du feldspath. Afin d'éliminer la contribution éventuelle de la magnétite dans le sm, nous l'avons extraite par la méthode usuelle qui consiste en une séparation magnétique sous acétone. Un autre paramètre dont nous avons tenu compte est l'épaisseur de la préparation (nombre d'atomes de fer par cm^2). L'intensité absorbée est une fonction exponentielle qui dépend en partie du nombre d'atomes par unité de surface. Une préparation très épaisse induit systématiquement un effet de saturation À l'opposé, une préparation trop mince altère le rapport signal/bruit de fond. Une concentration de 5 à 7 mg de fer/ cm^2 est recommandée par Dyar (1984).

6-5- Spectromètre et conditions de mesure

Le spectromètre utilisé est de marque Elscint opérant à accélération constante. La source de rayonnement γ est du ^{57}Co diffusé dans une matrice de rhodium. L'activité nominale initiale est de 25 mCi. La mesure du rayonnement γ transmis par l'absorbant est effectué au moyen d'un détecteur à cristal mince de NaI(Tl). Le signal est ensuite préamplifié et amplifié linéairement. La sélection du signal est effectuée sur un analyseur monocanal puis stockée sur un analyseur multicanal (MCA), sur 512 canaux.

En spectrométrie Mössbauer, les positions des pics et les énergies correspondantes sont exprimées en mm/s et calibrées par rapport à un spectre d'un composé standard, dans notre cas, au spectre du fer métallique. Le traitement des spectres a été effectué par le programme Moss (D. Bonnin et J. Desbarres, 1988, Lab. de physique quantique, ESPCI, Paris).

Chapitre II

Effets de fO_2 et T sur la cristallogénie des micas dans le système:

$K_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

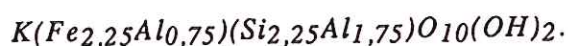
Résultats d'observations optiques, de diffractométrie de rayons X, de spectrométries Mössbauer et infrarouge.

I- RESULTATS D'OBSERVATIONS OPTIQUES ET DE DIFFRACTOMÉTRIE DES RAYONS X

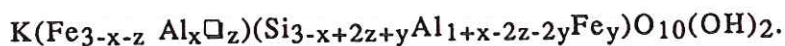
+Rappel

Les micas visés appartiennent à deux domaines de compositions. Le premier groupe se situe sur le joint annite-sidérophyllite. Ce sont deux pôles définis comme étant des micas purement trioctaédriques. Le mécanisme de substitution permettant de décrire la solution solide entre ces deux pôles est celui dit de type Tschermak. Le second domaine se situe autour de MTF (mica tétrasilicique ferreux), ce sont des micas qui ont la particularité d'être intermédiaires entre les micas dioctaédriques et les micas trioctaédriques.

Afin de minimiser l'effet "d'inhomogénéisation" liée au mélange mécanique et de l'incertitude associée ($\pm 5\%$), des gels ont été spécialement préparés. C'est le cas de la Fe-eastonite, $K(Fe_{2,5}Al_{0,5})(Si_{2,5}Al_{1,5})O_{10}(OH)_2$ représentée par l'abréviation (Fe-east) et de (Es), composition intermédiaire entre le pôle Fe-eastonite et le pôle sidérophyllite.



Toutes ces compositions s'inscrivent dans la formule structurale suivante:



et seront décrites respectivement par le paramètre x qui détermine le taux de substitution de type Tschermak dans le pôle annite, z qui fixe celui du MTF, y celui du pôle PH et enfin (y,z) qui nous permettra d'étudier le domaine ternaire annite-MTF: $K(Fe_{2,5}\Box_{0,5})Si_4O_{10}(OH)_2$ et PH, qui représente la composition hypothétique $KFe_3(Si_{3,5}Fe_{0,5})O_{10}(OH)_2$.

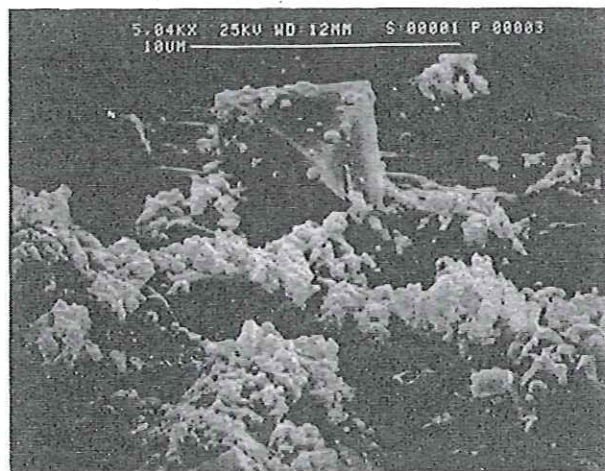
Quelques analyses chimiques par microsonde électronique (Cameca, SX50) des produits de synthèse ont été réalisées afin de vérifier la stoechiométrie (tab. II-1, annexe). Ces analyses sont présentées dans le but également de montrer la difficulté liée à l'analyse de ce type de matériel.

+Résultats expérimentaux

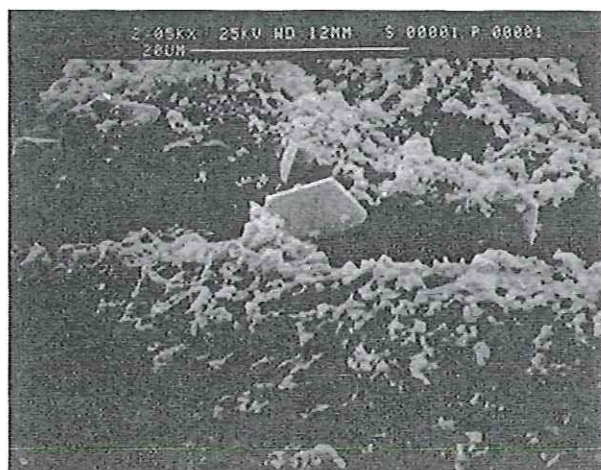
1- Domaine alumineux $Al \geq 1$

1-1- 600°C, NNO et 1kbar (tab. II-2, annexe)

(a)



(b)



(c)

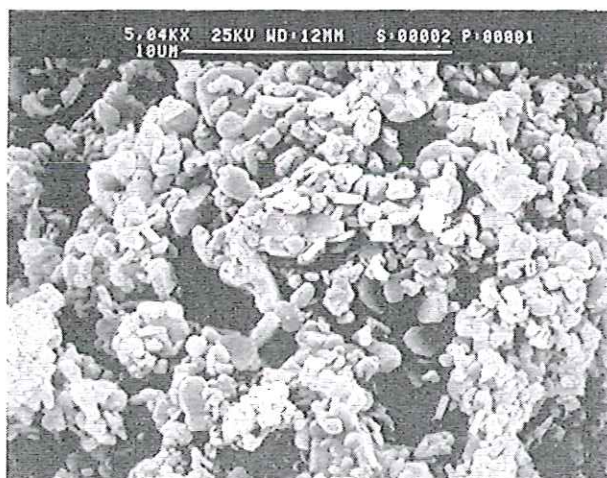


Figure II-1

Photos MEB des produits de synthèse de l'amnite et de la Fe-castonite à 600°C, NNO et 1kbar. a- Cristal de magnétite. b- Feldspath. c- Fe-castonite, vue générale.

1-1- Effet de la fugacité d'oxygène

Dans cette première expérience, nous avons obtenu pour la composition annite ($x = 0$) ainsi que celles correspondant à $x = 0,1$ et $0,2$, un produit polyphasé. Le mica est associé à de la sanidine et de la magnétite pour le pôle annite, et à un spinelle de type hercynite pour les compositions plus riches en aluminium. Nous estimons la proportion de la phase mica ayant cristallisé à partir de ces compositions à $\approx 95\%$

A l'oeil nu, les produits de synthèse sont de couleur brune pour les compositions très riches en fer et vert clair pour ceux ayant $x > 0,2$. Au microscope polarisant, les micas se présentent sous forme de petites paillettes de l'ordre de 2 à $3\ \mu\text{m}$, ils sont de couleur verte en lumière naturelle et de biréfringence forte en lumière polarisée. La magnétite (ou spinelle) est informe, elle est enchevêtrée dans des amas de micas. Au microscope électronique à balayage (photo II-a), cet oxyde a une morphologie octaédrique typique de celle des spinelles. Le feldspath, de la sanidine, se présente sous forme de tablettes automorphes (photo.II-b), incolores en lumière naturelle. En lumière polarisée, il polarise dans les teintes du premier ordre (gris). Sur les spectres de rayons X, nous avons identifié, bien qu'ils soient discrets, les pics caractéristiques du spinelle et de la sanidine.

Les expériences dans lesquelles a été utilisé un mélange de verre ($\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$) et d'oxydes comme produit de départ ont donné le même résultat. Une phase mica avec des cristallites de dimensions relativement plus importante (5 à $10\ \mu\text{m}$), de la sanidine et du spinelle. Ces phases apparaissent dans les mêmes proportions qu'avec les gels. Nous avons également identifié optiquement une phase d'indice très faible qui serait du verre résiduel qui n'aurait pas totalement réagi.

Toutes compositions plus riches en aluminium ($0,2 < x \leq 0,75$), ont produit une phase unique, le mica (photo.II-c). Mise à part leur couleur qui tend progressivement vers le vert très clair en raison du remplacement du fer par de l'aluminium, ces micas présentent les mêmes caractéristiques texturales que ceux correspondants aux compositions précédentes. On note cependant, une nette diminution de $d(060)$ à mesure que la teneur en aluminium total augmente dans la structure du mica. $d(060)$ est égale à $1,5534\ \text{\AA}$ au pôle annite et de $1,5425\ \text{\AA}$ pour $x = 0,75$. Au-delà de cette valeur, deux phases nouvelles apparaissent, le corindon et la kalsilite.

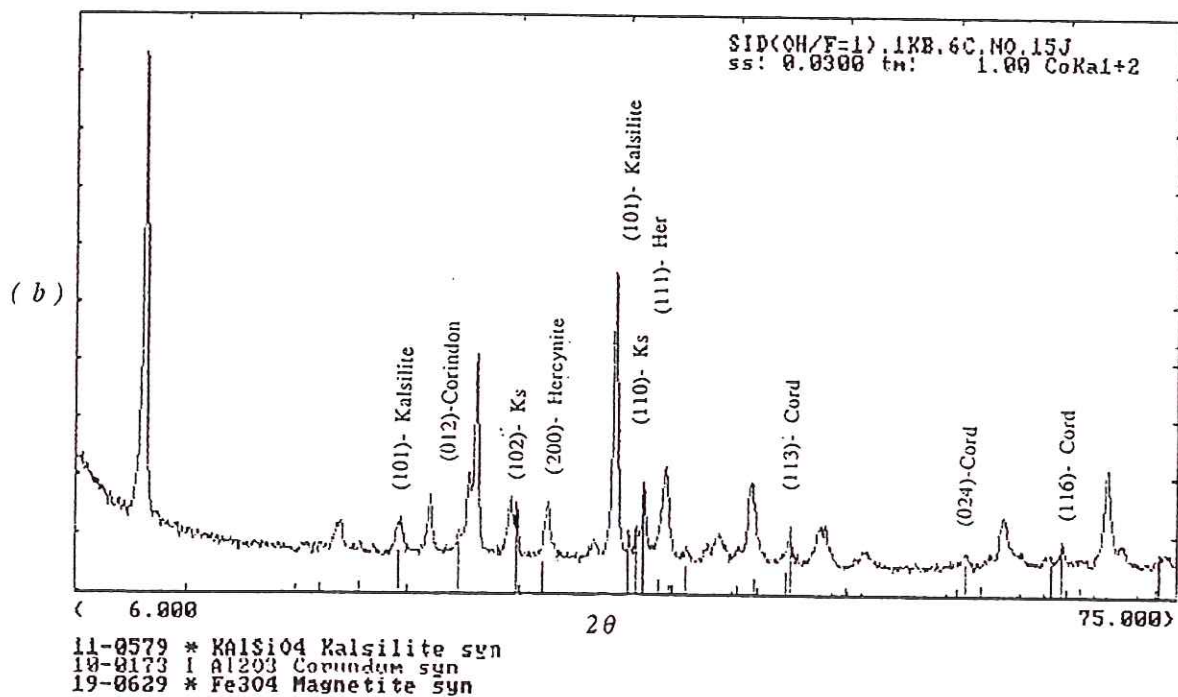
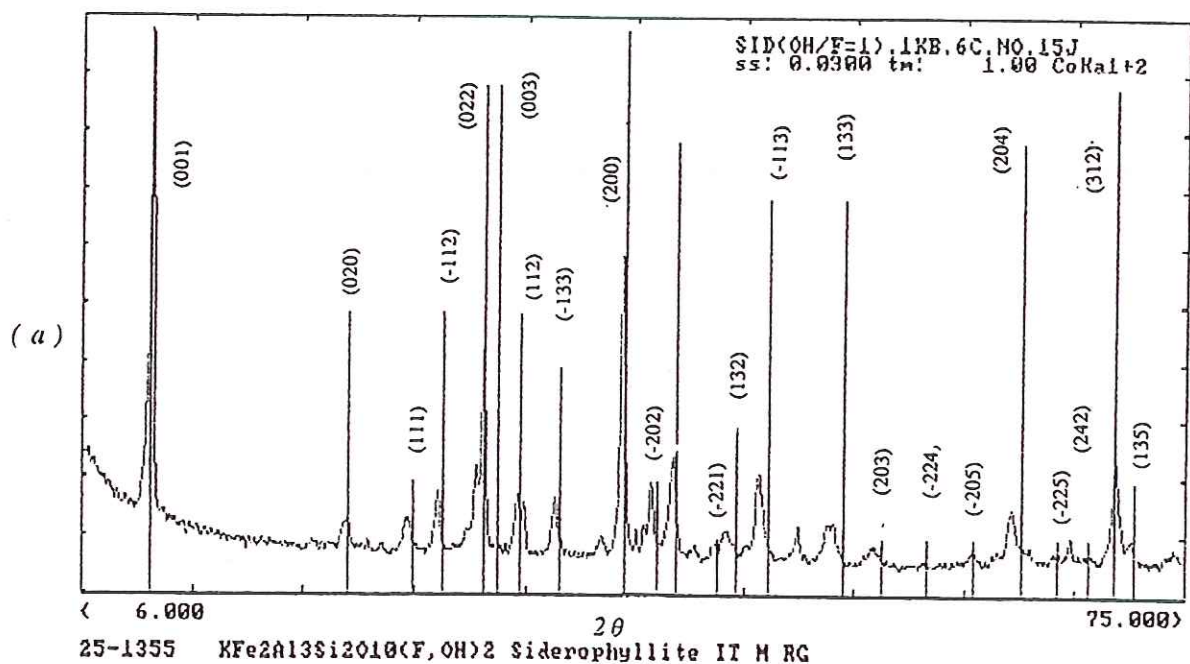


Figure II-1

Diffractogrammes des rayons X de a- la sidérophyllite ($x = 1$) et b- les phases associées obtenues à 600°C, NNO, 1kbar.

L'assemblage stable devient: un mica dont la distance réticulaire $d(060)$ est 1,5548-1,5553 Å typique des micas ayant $0,65 < x < 0,75$, du spinelle, du corindon que nous avons identifiés sur les diffractogrammes par les raies (012), (104), (113) et de la kalsilite (fig. II-1). C'est le nombre maximum de phases que prévoit la règle des phases dans ce système.

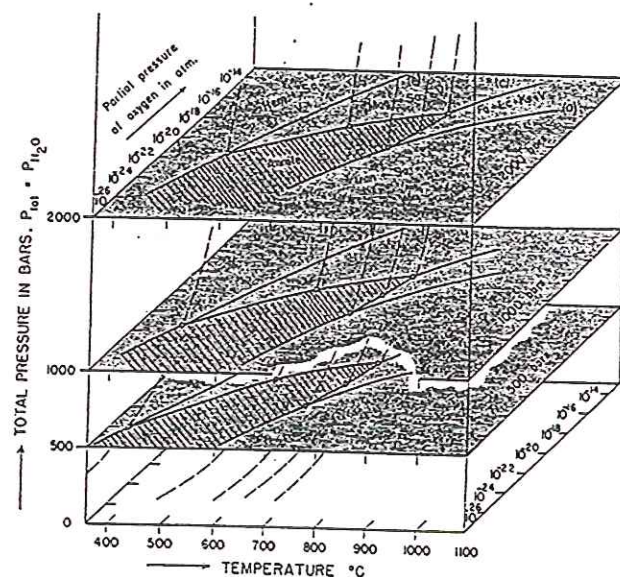
Dans ces expériences, il est intéressant de noter, tout particulièrement pour les compositions riches en fer, un désaccord de nos résultats avec les travaux antérieurs sur la stabilité des biotites ferreuses et ferro-alumineuses. En effet dans les mêmes conditions à 600°C, NNO et 1kbar (Wones et Eugster, 1965) et Eugster et Wones (1962), Rutherford, (1973) Nachit 1986) à 2kbar, ont obtenu une phase unique, le mica. Comment peut-on donc expliquer ce désaccord? Deux hypothèses sont envisageables:

☛ La première supposerait que la stoechiométrie des produits de départ ait pu changer au cours de l'expérience en raison de la solubilité d'une partie du fer dans la capsule d'or. Cette hypothèse s'est montrée inexacte, puisque des expériences réalisées dans les mêmes conditions dans une capsule d'argent palladium (Ag₇₅-Pd₂₅) ont donné un assemblage polyphasé.

☛ La deuxième hypothèse tient compte de l'effet de la pression sur la stabilité des biotites ferreuses. Dans la figure II-2 a sont reportés le champ de stabilité de l'annite en fonction de T, P et de fO_2 obtenu par Eugster (1957), et les résultats des expériences sur l'équilibre annite \rightleftharpoons magnétite + sanidine établis par Wones et Eugster (1965, fig. II-2 b). L'effet de la pression est minime à 2kbar. En revanche, si on tient compte de l'incertitude sur la mesure de la température $\pm 5\%$, on peut supposer que probablement la synthèse s'est effectuée hors du domaine de stabilité de l'annite. Cette hypothèse a également dû être abandonnée, car des expériences de synthèse récentes effectuées par Redhammer et al. (1993) à 3 et 5kbar ont donné des résultats similaires. Il en résulte, et les expériences de Redhammer et al. (1993) le confirment, qu'une révision des travaux antérieurs sur la stabilité de l'annite et des biotites ferro-alumineuses, particulièrement avec le tampon NNO, est nécessaire. Des travaux sur la stabilité de l'annite par la méthode des sensors viennent d'être publiés par Dachs et al. (1994), d'autres sont en cours par Chou (communication personnelle) et au CRSCM par la technique de la membrane de Shaw.

Vers la sidérophylite, nos résultats vont dans le même sens que ceux de Rutherford (1973). La solution solide est limitée à $x = 0,75$. Au-delà,

(a)



(b)

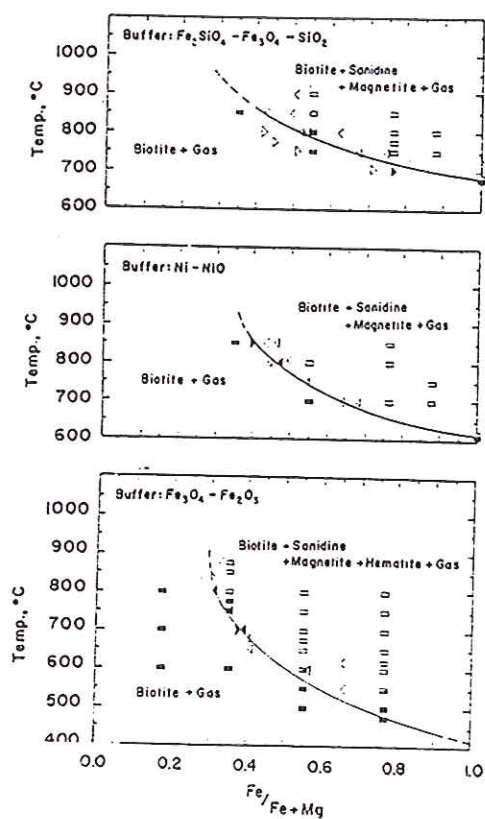
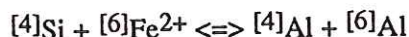


Figure II-2

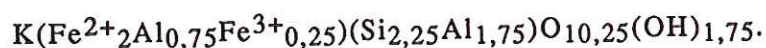
a- Bloc diagramme représentant l'évolution du champ de stabilité de l'annite en fonction de P_{tot} (bars), fO_2 (bars) et $T^\circ C$ établi par Eugster (1957). b- Effet de la température, de la composition ($Fe/(Fe+Mg)$) et de fO_2 sur l'équilibre: annite \rightleftharpoons magnétite + sanidine. d'après Wones et Eugster (1965).

la substitution:

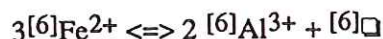


ne peut pas se produire. Là aussi, au moins deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la limitation de la solution solide à $x = 0,75$.

☛ La première est celle avancée par Rutherford (1973), elle suppose la présence du Fe^{3+} en sites octaédriques. Une solution qui semble plausible pour expliquer la restriction de la solution solide à la composition



☛ La deuxième hypothèse suggère, en raison de la similitude structurale entre les micas trioctaédriques et les micas dioctaédriques, la substitution d'une partie de fer par de l'aluminium et des sites vacants selon le mécanisme:



Cette substitution peut être également à l'origine de la limitation de la solution solide de la Al-biotite (nomenclature de Crowley et Roy, 1964) dans l'annite. Néanmoins, elle demeure insuffisante car Rutherford (1973) a montré que la solution de la muscovite dans l'annite est limitée à 10% molaire.

1-2- 600°C, CCO et 1kbar (tab. II-3, annexe)

La fugacité d'oxygène dans les roches naturelles se situe en général calée entre celle imposée par le tampon Magnétite-Wüstite et celle du couple Hématite-Magnétite. En pétrologie expérimentale, pour obtenir des $f\text{O}_2$ intermédiaires, on utilise le plus souvent l'assemblage Quartz-Fayalite-Magnétite. Or, pour différentes raisons rappelées au chapitre I, la $f\text{O}_2$ imposée par ce tampon peut être éloignée de celle que l'on vise. Pour cette raison, nous avons opté de travailler avec le tampon CCO dont la durée de vie ne pose pas de problème pour des expériences relativement longues.

Comme prévu, tenant compte des données de Eugster et Wones (1962) sur le champ de stabilité de l'annite, la composition la plus riche en fer ($x = 0$) a produit un mica presque pur. Ce dernier, a toutes les caractéristiques de ceux que nous avons décrit à partir des résultats de la première expérience: une couleur verte, une bonne cristallinité marquée par des pics intenses et

très fins, en diffraction des rayons X, et des cristaux ne dépassant pas en moyenne de 2 à 3 μm . Au microscope, nous avons toutefois identifié inévitablement quelques grains de magnétite qui ne représentent pas plus de 1% du produit obtenu.

Pour les compositions plus alumineuses, seuls trois termes ont été expérimentés. Il s'agit de la Fe-eastonite ($x = 0,5$), de Es ($x = 0,75$) et une composition encore plus riche en aluminium ($x = 0,9$).

Là encore, les résultats sont identiques à ceux de la première expérience. Les compositions $x = 0,5$ et $0,75$ ont cristallisé en une phase unique micacée. C'est à partir de $x = 0,75$ qu'apparaissent des phases annexes. La composition $x = 0,9$ a cristallisé en un assemblage polyphasé: mica + spinelle + corindon + kalsilite.

Dans le tableau II-3 (annexe), sont reportées les compositions étudiées ainsi que les paramètres structuraux utiles (rotation tétraédrique α). De la même manière que pour la première expérience (600°C, NNO), la distance réticulaire $d(060)$ diminue en parallèle avec l'augmentation de la teneur en aluminium (fig. II-3).

1-3- 600°C, MW et 1kbar (tab. II-4, annexe)

La solution solide annite-sidérophyllite est continue jusqu'à la composition Es ($x = 0,75$). Au-delà de cette composition, nous avons obtenu un produit polyphasé. L'assemblage des phases associées au mica est identique à celui des autres expériences. Les distances réticulaires $d(060)$ marquent la même évolution en fonction de la teneur en aluminium et s'alignent sur une droite parallèle (fig. II-3) à celles mesurées sur les micas des autres expériences, mais décalée vers des valeurs supérieures de $b = 6 \times d(060)$. Les valeurs de b correspondantes sont caractéristiques de micas pauvres en Fe^{3+} . L'ensemble de ces observations est en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs de Eugster et Wones (1962), Wones (1963, b), Wones et Eugster (1965), Rutherford (1973) et Nachit (1986).

+ Discussion

C'est à 600°C, avec CCO et MW que l'étendue de solution solide est maximale le long du joint annite-sidérophyllite (fig. II-4). À 600°C, avec le tampon NNO, seules les compositions globales correspondant à $0,2 < x \leq 0,75$ ont produit une phase mica.

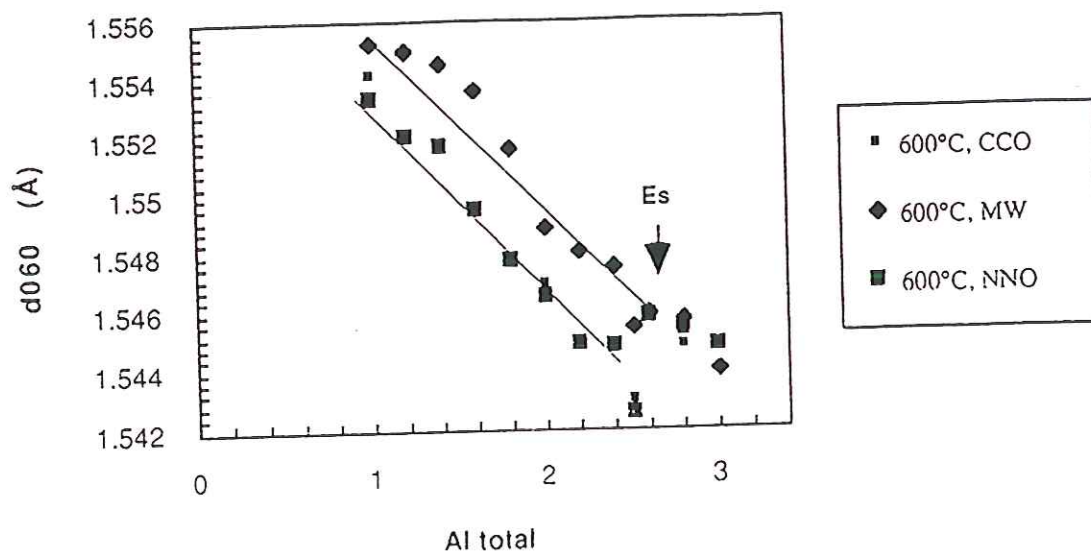


Figure II-3

Evolution de la distance réticulaire $d(060)$ en fonction de la teneur en aluminium total dans les trois séries de micas synthétisés dans les conditions mentionnées.

Les compositions riches en fer ont cristallisé en un assemblage polyphasé. Le paramètre de maille b a des valeurs typiques de micas riches en fer ferrique, la substitution de Fe^{2+} par Fe^{3+} semble déstabiliser* le mica. La substitution de la molécule d'oxybiotite est limitée à 15% au pôle annite Wones (1963, b); Hazen et Wones (1972) trouvent que 10% au moins de Fe^{3+} du fer hexacoordonné sont nécessaires pour des raisons structurales à stabiliser l'annite ($x = 0$). Cela suppose qu'à 600°C, NNO la teneur en molécules d'oxybiotite dépasserait 15% dans ces micas.

A l'opposé, la substitution de l'aluminium le long du joint annite-sidérophyllite semble stabiliser la phase mica, Rutherford (1973) est parvenu à la même conclusion. La substitution de l'aluminium dans la couche octaédrique induit le même effet structural que Fe^{3+} au pôle annite. Le rayon ionique de $[\text{6}]\text{Al}^{3+}$ égal à 0,54 Å (Shannon, 1976), est inférieur à celui de $[\text{6}]\text{Fe}^{2+}$ ($r_i = 0,78$ Å) et de $[\text{6}]\text{Fe}^{3+}$ ($r_i = 0,65$ Å). L'écart dimensionnel entre les couches octaédrique et tétraédriques, ainsi que l'oxydation du Fe^{2+} diminuent, permettant la stabilité de ces micas ($x > 0,2$). Cette explication structurale est en accord avec les prédictions de Hazen et Wones (1978). L'aluminium joue le même rôle stabilisateur que le magnésium dans les solutions solides des biotites. Ce même raisonnement peut être conduit pour la substitution du $[\text{4}]\text{Si} \Rightarrow [\text{4}]\text{Al}$. Le modèle de Hazen et Wones (1978) prévoit une augmentation de 2000°C de la stabilité thermique d'un mica de composition $[\text{4}](\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5})$.

Dans le tableau II-4, en annexe, sont reportés les paramètres de maille de deux micas, l'annite et la Fe-eastonite. On constate (fig. II-5) que dans les deux micas les paramètres de mailles diminuent quand $f\text{O}_2$ augmente. Le paramètre $c = 10,3072$ Å au pôle annite synthétisé à 600°C MW et 10,2793 Å dans l'équivalent synthétisé à NNO. Cette diminution est le résultat de la perte d'hydrogène consécutive à l'oxydation de Fe^{2+} (Wones, 1963 b; Ferrow, 1987 a). La déprotonation supprime la répulsion entre le proton et le cation alcalin, ce qui provoque un tassement des feuillets et par conséquent la réduction du paramètre c . Bien que peu significative la variation du paramètre a , les deux paramètres a et b

*Stabilité: Pour certaines compositions (ex: annite), nous avons réalisé des expériences en retour. Nous sommes partis de micas synthétisés dans des conditions réductrices pour les soumettre à des conditions oxydantes ou l'inverse. Les produits sont similaires à ceux obtenus dans les expériences de synthèse dans le sens annite (MW) \Rightarrow annite (NNO). Par contre le chemin inverse annite (NNO) \Rightarrow (MW) nécessite des expériences en deux temps à cause de la durée de vie trop courte du tampon.

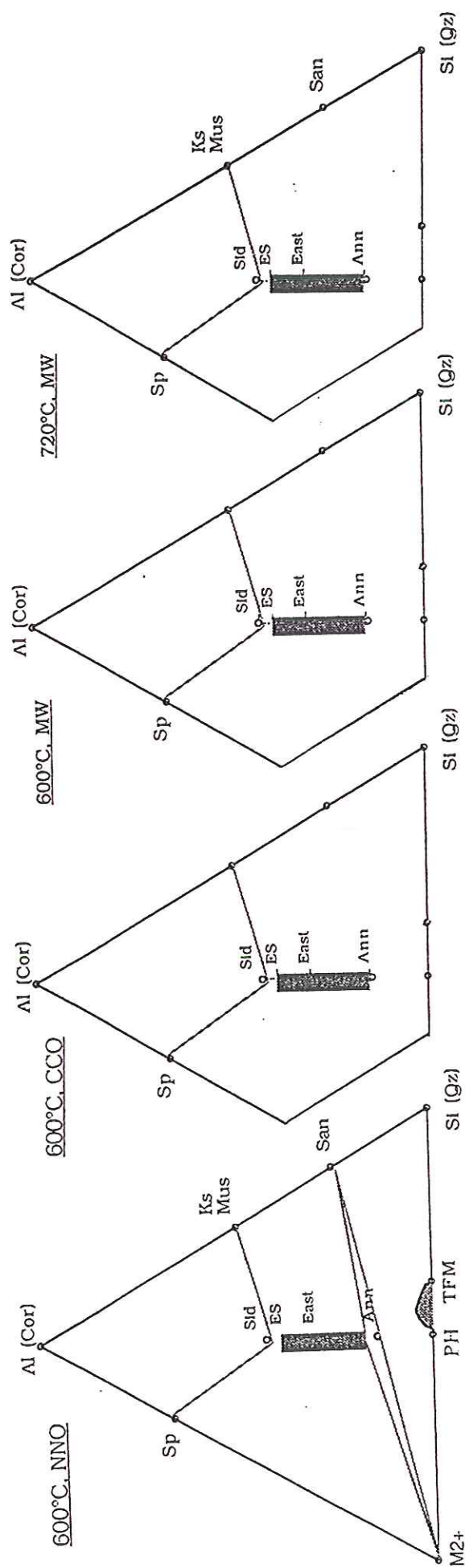


Figure II-4

Etendues de solutions solides et assemblages de phases obtenus dans les conditions opératoires mentionnées.

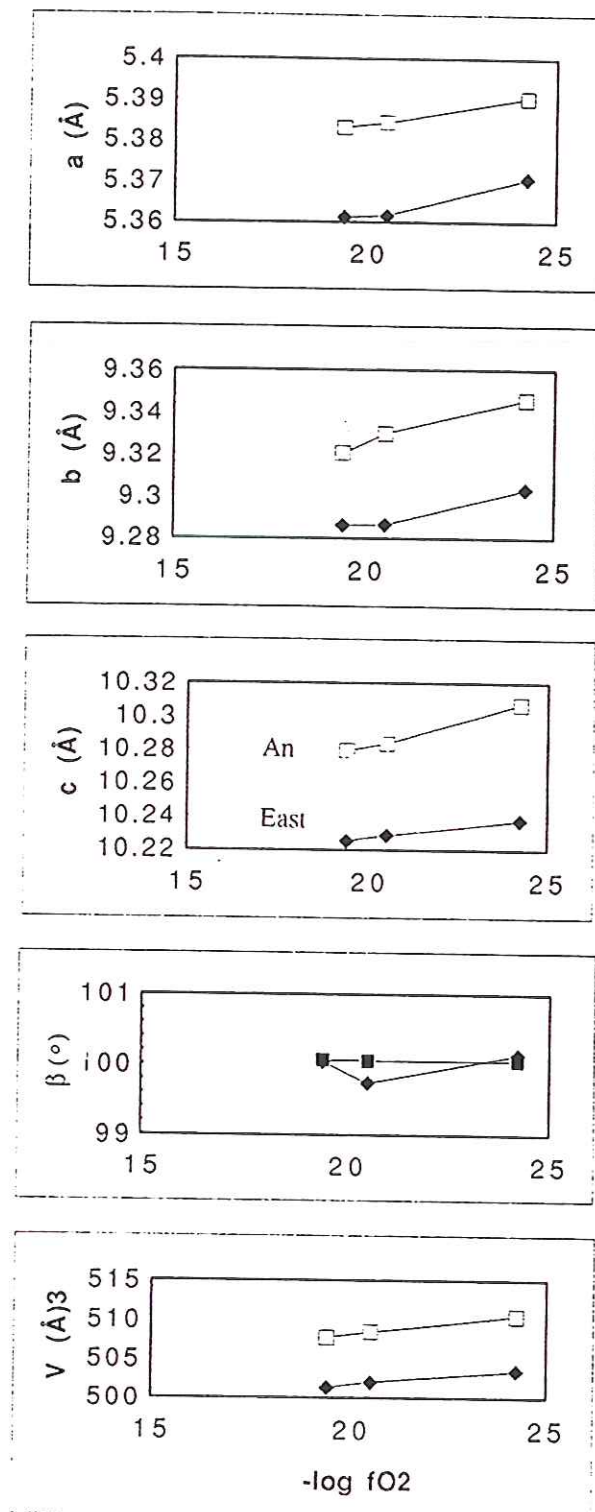
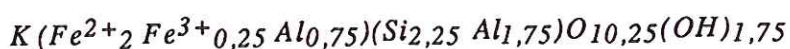


Figure II-5

Évolution des paramètres de mailles (a , b , c et β) et des volumes de mailles en fonction de fO_2 dans le cas de deux micas annite et Fe-eastonite.

diminuent en fonction de l'augmentation de fO_2 . Cette diminution est le résultat de l'oxydation d'une partie de Fe^{2+} en Fe^{3+} , cation de taille plus faible.

Pour les compositions très riches en aluminium, nous n'avons pas réussi, dans les trois conditions que nous avons adoptées, à atteindre le pôle sidérophylite. Selon Rutherford (1973), cela ne serait possible si on admet que 10% du fer est sous forme de Fe^{3+} . En effet, si l'oxydation du Fe^{2+} atteint cette proportion et s'accompagne d'une déprotonation, la solution solide serait limitée à la composition Es ($x = 0,75$):



Les distances réticulaires $d(060)$ mesurées sur les micas de composition initiale Es ($x = 0,75$) dans les trois séries d'expériences, montrent que la teneur en Fe^{3+} est étroitement liée à fO_2 . La teneur en Fe^{3+} ne serait donc seule à l'origine de la limitation de l'étendue de solution solide annite-sidérophylite à $x = 0,75$.

En parallèle avec ce raisonnement, une autre interprétation, structurale, peut être proposée. L'étendue de la solution solide entre le pôle annite et le pôle théorique sidérophylite met en jeu des substitutions couplées:



Celles-ci induisent des changements des dimensions des couches octaédrique et tétraédriques. La dimension de la couche tétraédrique augmente en raison de la différence des rayons ioniques $[4]Si^{4+}$ (0,26 Å) contre $[4]Al^{3+}$ (0,39 Å), alors que celle de la couche octaédrique diminue du fait du remplacement de fer $[6]Fe^{2+}$ (0,78 Å) par l'aluminium $[6]Al^{3+}$ (0,54 Å). L'adaptation dimensionnelle des deux couches Te et Oc nécessite en particulier une déformation du site du cation compensateur par augmentation de la rotation tétraédrique avec la teneur en aluminium. Cette rotation des tétraèdres est limitée par la dimension du cation alcalin et s'exprime par la fermeture progressive du site alcalin lorsque le teneur en aluminium augmente. Or, la fermeture du site alcalin n'est pas illimitée, elle est régie par la limite d'adaptation des couches Oc et Te les unes aux autres et par la coordinence et le rayon ionique du cation alcalin. Sur l'ensemble des trois séries d'expériences,

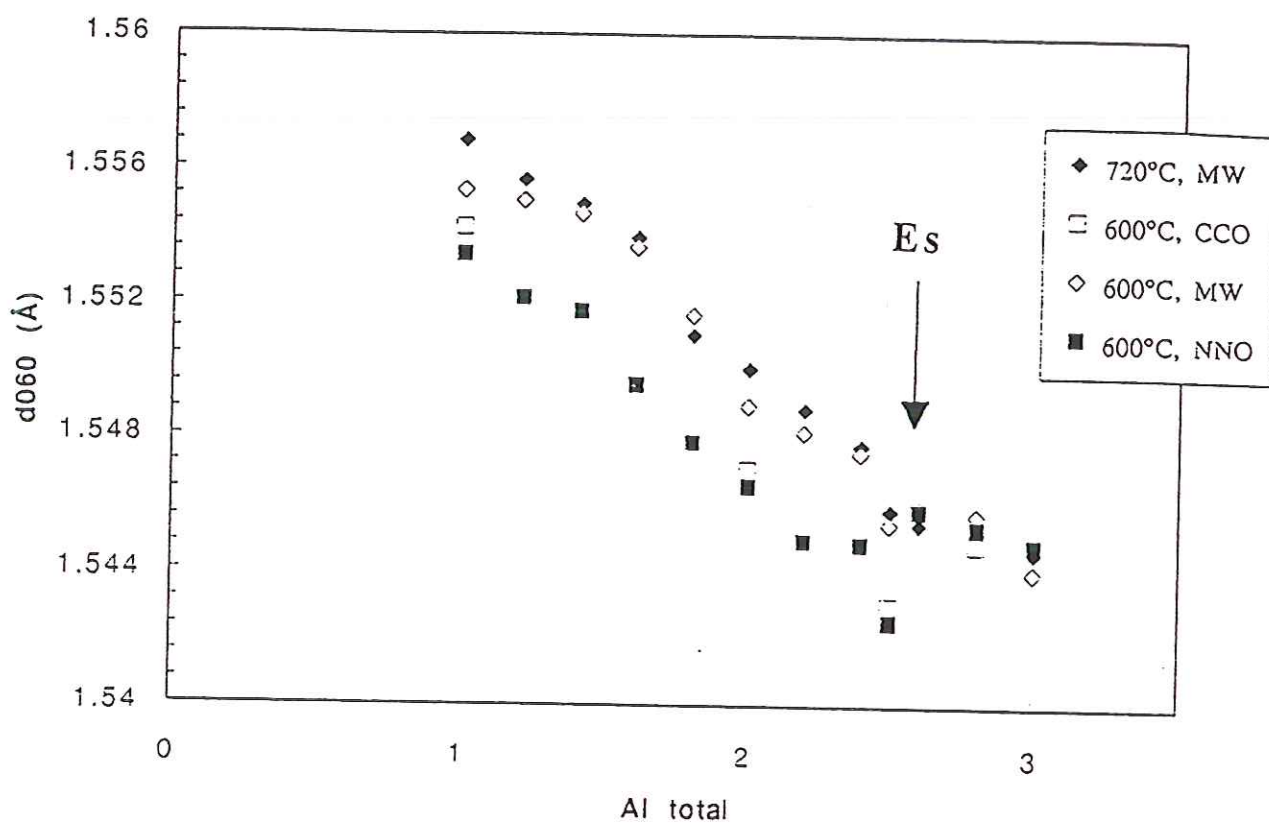


Figure II-6

Évolution de $d(060)$ en fonction de la teneur en l'aluminium total le long du joint annite-sidérophyllite. La flèche noire marque la limite de la solution solide ($E_s = 0,75$).

la valeur moyenne de la rotation tétraédrique α est égale à $12,5^\circ$. C'est à 600°C , NNO que nous observons la valeur maximale de α (13°), car une fraction importante du fer est à l'état Fe^{3+} . Ce sont des valeurs proches de celles observées par Guidotti et al. (1975) sur des biotites naturelles ($\alpha = 12^\circ$) et de celle calculée par Robert (1981) dans le système magnésien potassique ($\alpha = 14,5^\circ$). Il est donc raisonnable de conclure que le facteur structural est réellement à l'origine de cette limite de solubilité de l'aluminium dans le pôle annite. Guidotti et al. (1975) font remarquer que des biotites naturelles ayant $\alpha > 12^\circ$ sont très rares, voire instables.

1-2- Effet de la température (T-fO₂)

Nous ne pouvons prétendre, en utilisant la méthode des tampons solides pouvoir étudier l'effet de la température indépendamment de la fugacité d'oxygène, car les deux paramètres sont étroitement liés. De ce fait, nous les avons rassemblés en un seul paramètre T-fO₂. Quelques compositions et conditions de T-fO₂, à pression constante, ont été explorées.

2-1- 720°C, MW et 1kbar

La solution solide annite-sidérophyllite est plus étendue que dans les conditions 600°C , MW. La distance réticulaire d(060) décroît à mesure que la teneur en aluminium total augmente dans la composition des micas (fig. II-6). Ce sont les plus faibles valeurs de d(060) que nous avons mesurées notamment pour le pôle annite. Pour les micas riches en aluminium, les distances réticulaires s'alignent sur les valeurs obtenues précédemment dans les conditions de synthèse 600°C , MW. Les assemblages de phases, au-delà de $x = 0,8$, sont identiques à ceux obtenus dans les autres expériences: mica, spinelle, corindon et kalsilite. Les proportions de phases annexes sont par contre beaucoup plus faibles. Le calcul des paramètres de maille donne des valeurs légèrement différentes de celles obtenues à 600°C , MW (tab. II-5, annexe) mais supérieures à celles obtenues à 600°C , NNO. Ce sont des valeurs caractéristiques de micas très pauvres en Fe^{3+} . L'ensemble de ces résultats est en accord avec les données de Eugster et Wones (1962), Wones (1963, b), Wones Eugster (1965) et de Rutherford (1973), mais en contradiction avec les données de Nachit (1986). Au-delà de cette contradiction qui semble le résultat d'un mauvais contrôle de fO₂ dans les expériences de Nachit (1986), cette expérience soulève le problème fondamental du mécanisme d'oxydation

des biotites ferreuses en conditions hydrothermales et de la relation entre fO_2 et la teneur en Fe^{3+} .

En effet, dans cette expérience, fO_2 est théoriquement proche de celle imposée à 600°C, NNO, $fO_2 = 10^{-19,94}$ bar contre $10^{-19,14}$ bars alors que la teneur en Fe^{3+} paraît beaucoup plus faible à 720°C, MW qu'à 600°C, NNO et 1kbar.

2-2- Annite: 500°C, NNO et 1kbar

Une seule composition a été expérimentée, il s'agit de l'annite. La distance réticulaire $d(060)$ est égale à 1,5542 Å. Cette valeur témoigne d'un mica relativement riche en Fe^{3+} .

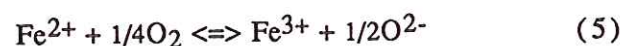
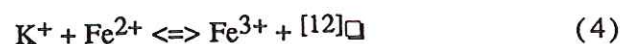
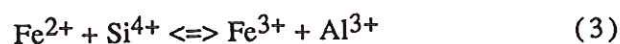
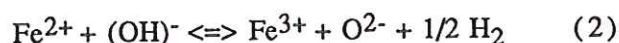
2-3-Discussion

Trois points ont retenu notre attention:

a- l'étendue de la solution solide le long du joint annite-sidérophyllite, b- le problème du ou des mécanismes d'oxydation des biotites en conditions hydrothermales et enfin c- la relation entre ces mécanismes, fO_2 et la teneur en Fe^{3+} .

☛ A propos du premier point, une première réponse déjà peut être proposée à ce stade. Rappelons que nous avons émis deux hypothèses qui ne sont pas indépendantes: la première est d'ordre structural, et impliquerait des considérations stériques, la deuxième, proposée par Rutherford (1973), se fonde sur la neutralité électrique et suggère la présence de Fe^{3+} (au moins 10%) dans la couche octaédrique. Cette hypothèse semble à présent partiellement vraie, car la solution solide le long du joint annite-sidérophyllite (à 720°C, MW et 1kbar) est plus étendue ($x = 0,8$). Les distances réticulaires $d(060)$ mesurées sur cette série témoignent d'une faible teneur en Fe^{3+}_{tot} . Néanmoins, il reste à montrer que celle-ci est effectivement égale ou inférieure à 10% du fer total à la limite de la solution solide ($x = 0,8$).

☛ Concernant le deuxième point, de nombreux travaux ont traité le problème de l'oxydation des biotites (Vedder et Wilkins, 1969; Rimsaite, 1970; Farmer et al., 1971; Gilkes et al., 1972; Hogg et Meads, 1975; Chandra et Lokanathan, 1982; etc). Plusieurs mécanismes de substitution ont été proposés, le plus répandu est l'oxydation par perte d'hydrogène (oxybiotite, cf. équation 2 ci-après):



En fait il est difficile de trancher entre ces différents mécanismes et d'évaluer le rôle de chacun dans l'oxydation des biotites. Il faudrait disposer d'un certain nombre de données analytiques (chimie globale, mesure de la teneur en Fe^{3+} , analyse quantitative de l'hydrogène, étude par spectrométries vibrationnelles Raman et infrarouge, RMN du proton, microscopie électronique, etc). Or, il est généralement difficile de déployer simultanément tous ces moyens d'investigation sur le même échantillon de synthèse.

Par ailleurs, il est très important de souligner que les résultats de certaines études sur l'oxydation des biotites, par voie chimique (Farmer et al., 1971; Gilkes et al., 1972) ou thermique (Chandra et Lokanathan, 1982; Sanz et al., 1983 b; Rancourt et al., 1993) à l'ambiante ou sous vide, ne peuvent être rapprochées des processus d'oxydation des biotites lors de leur cristallisation comme l'ont proposé quelques auteurs (Ferrow, 1987; Tikhomirova et al., 1989). Il faut distinguer deux types de travaux sur l'oxydation des biotites. Ceux qui ont étudié l'oxydation des biotites dans des conditions d'équilibre (température, pression, $f\text{O}_2$ et $f\text{H}_2\text{O}$ constantes) et ceux qui se sont intéressés aux mécanismes d'oxydation des biotites dans les processus d'altération.

En condition d'équilibre, se sont Eugster et Wones (1962) qui sont les premiers à souligner l'intérêt de la teneur en Fe^{3+} comme un indicateur de $f\text{O}_2$ lors de la cristallisation des biotites. Eugster et Wones (1962), comme Partin (1984), tenant compte de la corrélation entre $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ des biotites et $f\text{O}_2$ ainsi que des résultats de Foster (1960), suggèrent que l'oxydation des biotites ferreuses s'effectue selon le mécanisme (2).

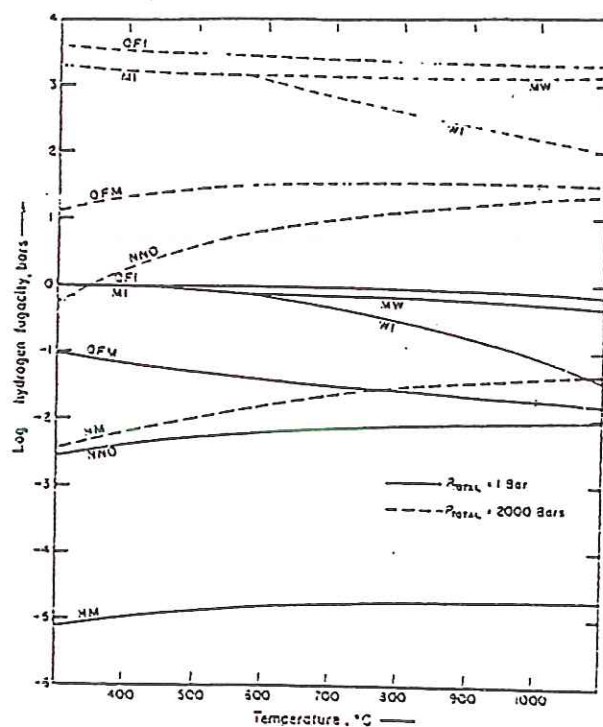


Figure II-7

Fugacité d'hydrogène ($\log fH_2$) de divers assemblages tampons, calculée pour différentes températures à 1 bar et 1000 bars (Eugster et Wones, 1962).

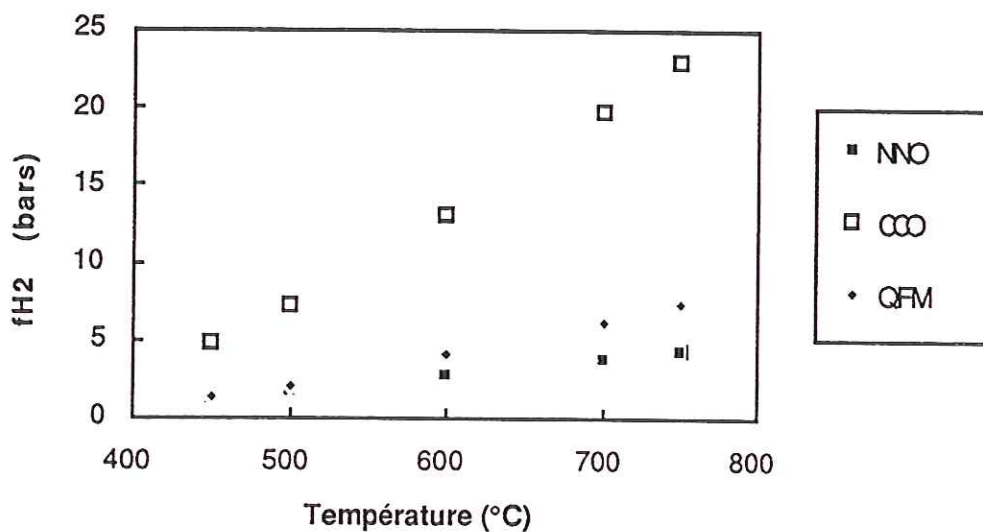


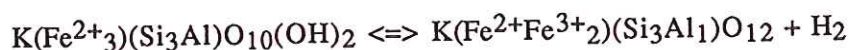
Figure II-8

fH_2 calculée en fonction de la température à 1 kbar, pour l'assemblage tampon QFM: Quartz-Fayalite-Magnétite, CCO et NNO.

Hors équilibre, de nombreuses études ont traité le problème de l'oxydation thermique ou chimique des biotites. En grande partie, elles ont été effectuées sur des biotites naturelles. Par ailleurs, nous leur devons l'utilisation de la spectrométrie infrarouge pour déterminer la ou les réactions de substitution qui se produisent lors de l'oxydation. Dans cet ensemble de travaux, les avis sont partagés. Pour Farmer et al. (1971), l'oxydation procède en deux temps: par déprotonation (2) puis, par éjection du fer (1) lorsque les conditions deviennent plus oxydantes. Gilkes (1972) trouve que le mécanisme (1) est dominant. Vedder and Wilkins (1969), Sanz et al. (1983, b) montrent que l'oxydation des biotites s'effectue par déshydrogénation, puis par perte des OH adjacents aux sites vacants, quand la température dépasse 500°C.

En résumé, et nous y reviendrons dans la partie spectroscopies Mössbauer et infrarouge, le problème de l'oxydation des biotites suscite encore des controverses et beaucoup d'intérêt. Les travaux en cours par Rancourt (communication personnelle) en témoignent.

Le troisième point nous semble beaucoup plus intéressant car il demeure loin d'être clair. Il s'agit de la relation entre fO_2 , et teneur en Fe^{3+}_{tot} et le (ou les) mécanisme(s) d'oxydation du Fe^{2+} en conditions hydrothermales. A l'exception de Rebbert (1986), tous les auteurs admettent que l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} dans les biotites est compensée par la perte d'hydrogène afin de préserver la neutralité électrique. Il est certain que la teneur en Fe^{3+} augmente avec fO_2 ; tous les travaux qui ont été effectués dans ce sens le confirment. En revanche, pour un même tampon et pour différentes températures (fO_2 variable), les propriétés physico-chimiques des biotites ferreuses et ferro-alumineuses (paramètres de mailles) sont relativement peu différentes par comparaison à l'effet de l'assemblage tampon. Eugster et Wones (1962) et Wones (1963) trouvent que ce résultat est un argument en faveur de l'oxydation des biotites par déprotonation:



Selon Eugster et Wones (1962), la fH_2 associée aux tampons solides est plus ou moins indépendante de la température, voire invariable à pression constante. Cette explication est partiellement justifiée si nous corrélons $\log fH_2$ à la température (fig. II-7). Par contre si nous projetons le paramètre fH_2

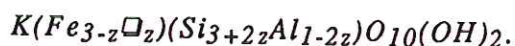
en fonction de la température (fig. II-8), on se rend compte que fH_2 est deux fois plus élevée à 750°C qu'à 600°C notamment pour des tampons réducteurs tel que CCO.

2- *Domaine hypoalumineux: $0 \leq Al \leq 1$*

Ce domaine a fait l'objet d'une large investigation par voie de synthèse, dans une large gamme de températures, fO_2 , et pour différents rapports Fe/Mg+Fe (Nachit, 1986). Nous ne pouvons pas reproduire l'ensemble de ces expériences. On s'est limité à expérimenter sur quelques compositions, notamment à 600°C, NNO, sachant que c'est dans ces conditions qu'il a été observé un large domaine de solution solide de mica hypoalumineux (fig. II-9).

- 600°C, NNO, 1kbar

2-1- *Joint Annite-MTF*



Le long de ce joint, toutes les compositions de mica expérimentées ont cristallisé en un assemblage polyphasé (tab. II-3 b, annexe). La nature des phases associées au mica varie en fonction de la composition (z). Proche du pôle annite, nous avons observé par microscope, et détecté par les rayons X une phase spinelle et un feldspath, certainement de la ferrisanidine. Au-delà de la composition 50% annite - 50% MTF (z = 0,25) en direction du pôle MTF, du quartz et de la magnétite sont systématiquement associés au mica. Les distances réticulaires décroissent progressivement du pôle annite vers MTF. Ce résultat est en contradiction avec les données de Nachit (1986) qui trouve une solution solide continue sur le joint annite-MTF (fig. II-9) jusqu'à la composition: $K(Fe_{2,75}\square_{0,25})(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH)_2$.

2-2- *Système pseudo-ternaire: Annite-MTF-Pôle hypothétique à $[4]Fe^{2+}$ (PH)*

Dans ce domaine, une dizaine de compositions ont été expérimentées (tab. II-6, annexe). C'est vers les compositions les plus pauvres en aluminium que nous avons observé un petit domaine à micas presque purs accompagnés d'une petite quantité de quartz (fig. II-9). Les valeurs de $d(060)$ varient entre 1,5670 Å et 1,5680 Å, typiques de micas siliceux et ferriques. Ce sont des micas de couleur vert-brun rappelant celle des micas (M2) décrits par Sabatier (1976).

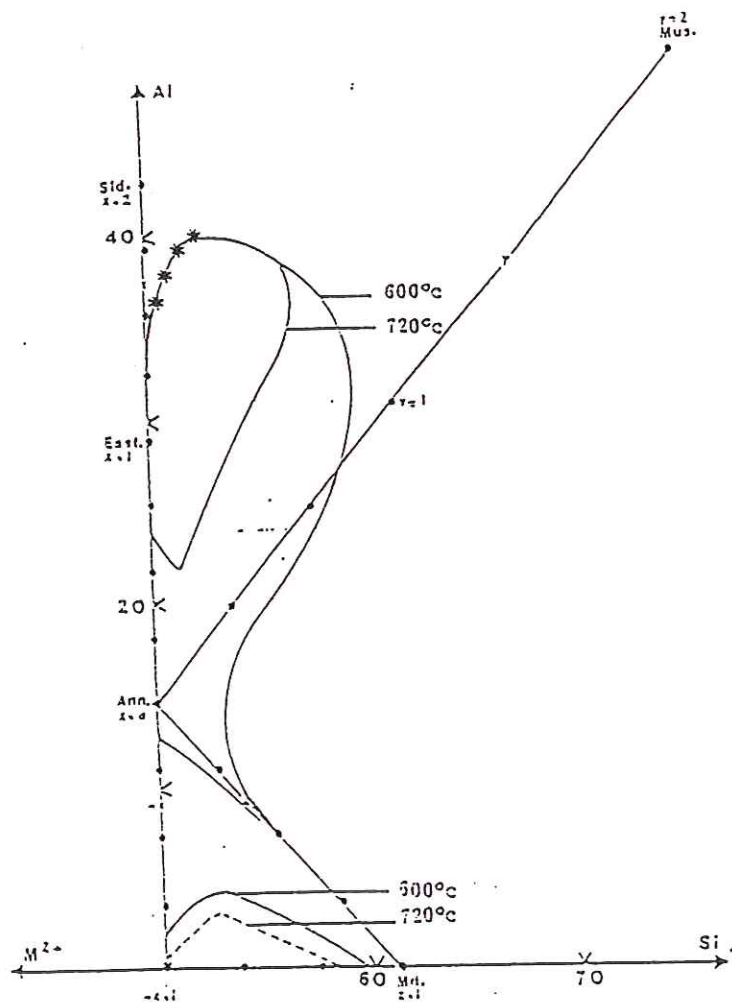


Figure II-9

Étendues des solutions solides de l'annite à 600°C, NNO et 2kbar, d'après Nachit (1986).

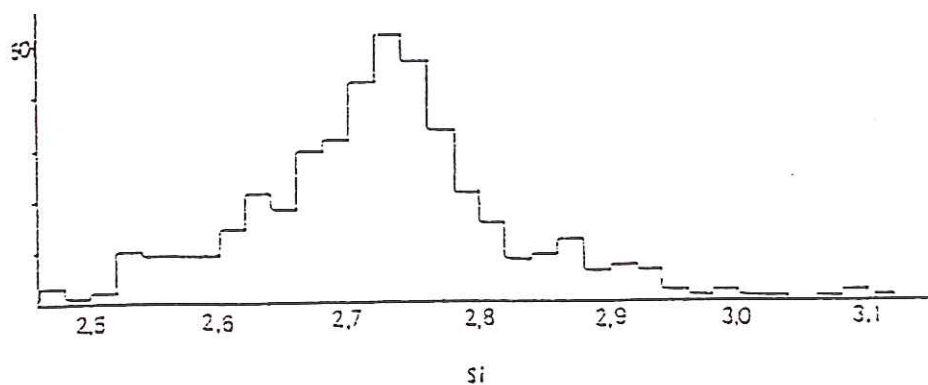


Figure II-10

Distribution du nombre d'atomes de silicium dans les biotites naturelles (467 échantillons), établie par Velde (1969).

2-3-Discussion

Des biotites naturelles qui comptent plus de trois atomes de silicium pour une formule structurale calculée sur la base de douze anions ($O + OH + F$) = 12, sont assez fréquentes (fig. II-10). En revanche, des biotites proches du mica tétrasilicique ferreux sont très rares. Le seul exemple qui a été rapporté dans la littérature (Robert et Maury, 1979) est celui de la montdorite.

Expérimentalement, quelques essais infructueux ont été tentés par Seifert et Schreyer (non publié) et par Franz et Althaus (1974) dans le système sodique pour synthétiser l'équivalent ferreux du mica tétrasilicique magnésien. Velde (1972), puis Sabatier (1976) ont signalé la synthèse d'un mica qui semble avoir la composition du pôle MTF mais dont il n'a pas été possible de déterminer sa composition exacte. Deux hypothèses ont été proposées par Nachit (1986) pour expliquer la nature chimique de ce mica et qui s'appliquent parfaitement à ce domaine de micas hypoalumineux:

☛ ces micas ont cristallisé à partir de leur composition initiale. Auquel cas, Fe^{2+} pourrait occuper la couche tétraédrique. Cette hypothèse n'est pas impossible, car des cation divalents tétracoordonnés Be, Mg, Co, et Ni ont déjà été décrits par Robert (1981, 1992), dans les micas. La fixation de Fe^{2+} en site tétraédrique a été démontrée par spectrométrie Mössbauer dans la staurotide, dans les spinelles et dans la melilite.

☛ ce sont des micas de type ferriannite, avec Fe^{3+} en sites tétraédriques, cette hypothèse est forte probable en raison des conditions relativement oxydantes dans lesquelles s'est effectuée la synthèse. Les distances réticulaires $d(060)$ de ces micas sont proches de celle de la ferriannite $d(060) = 1,5666 \text{ \AA}$ (Wones, 1963 a).

C'est entre ces deux hypothèses que nous essayerons de trancher par les analyses Mössbauer et infrarouge. L'intérêt est uniquement théorique, car ce sont des micas dont la structure est intermédiaire entre celle des micas dioctaédriques et celle des mica trioctaédriques, jusqu'à présent considérés comme deux structures immiscibles.

2-4- Conclusion

Bien que notre investigation dans l'espace T-fO₂ ait été limitée pour les raisons que nous avons explicitées et particulièrement en ce qui concerne le contrôle de fO₂, cette étude a permis de confirmer encore une fois l'importance de fO₂-T et de la composition sur la stabilité des biotites. Également, nous avons pu poser l'essentiel des problèmes cristallographiques relatifs aux biotites dans le système ferreux. C'est à cet ensemble de questions que nous essayerons de répondre par spectrométrie Mössbauer dans un premier temps et par spectrométrie infrarouge dans une seconde partie. Il faut également souligner qu'à travers cette investigation nous avons pu contester certains des résultats obtenus dans les travaux pionniers de Eugster et Wones (1962) et Wones et Eugster (1965) sur la stabilité de l'annite, et de Rutherford (1973) sur l'annite alumineuse.

II- SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

A-Introduction

Les biotites sont parmi les phases minérales les plus étudiées en spectrométrie Mössbauer (sm). Depuis les premiers travaux exploratoires de Pollak et al., (1962); Herzenberg et Toms (1966); Weaver et al. (1967); Häggström et al. (1969), une centaine de travaux est recensée à présent. Cet ensemble de travaux est dispersé sur plusieurs thèmes. Certains sont à caractère fondamental (Chandra et Lokanathan, 1977; Mineeva, 1978; Aldridge et al., 1991), d'autres concernent la cristallogénie des biotites en général:

- détermination de la teneur en Fe^{3+} et répartition de Fe^{2+} , Fe^{3+} dans les différents sites (Bowen et al., 1969; Annersten, 1974; Bancroft et Brown, 1975; Sanz et al., 1978; Smith et al., 1980).
- oxydation et cinétique d'oxydation en fonction de la température (Hoggs et Meads, 1970; Gendler et al., 1978; Chandra et Lokanathan, 1982; Sanz et al., 1983; Ferrow, 1987 a; Rancourt et al., 1993, etc).
- corrélation entre la cristallogénie et les paramètres Mössbauer (p m) (Levillain, 1981; Heller-kallai et Rozenson, 1981; Ferrow, 1987 b, etc).

Malgré le nombre important d'études consacrées aux biotites, celles-ci continuent d'être un matériau attrayant et l'intérêt des minéralogistes demeure. Les travaux récents de Dyar (1984, 1987, 1990), Dyar et Burns (1987) et particulièrement de Rancourt (1989), Rancourt and Ping (1991), Rancourt et al. (1992), Rancourt et al. (1993), Rancourt et al. (1994) dans l'optimisation des paramètres Mössbauer (p m) et le traitement du sm en général en sont de bons témoins. Toutefois, et au tout début de ce travail, nous aimerions souligner le problème de l'ajustement du sm des biotites et des attributions des doublets ferreux qui semble admis sans pour autant qu'une explication définitive ait été proposée.

"Assignment of doublet to iron in different octahedral sites is problematic. Although attempts have been made to solve this problem theoretically a more pragmatic approach has so far proved more effective" Heller-Kellai et Rozenson (1981).

Nous avons subdivisé ce problème en deux parties. La première traite du modèle qui a servi de base pour la décomposition des sm, alors que la

deuxième, d'ordre méthodologique, concerne l'ajustement du sm du mica considéré. Avant de discuter chacun de ces points séparément, il est nécessaire de faire un bref rappel sur la structure des biotites ferro-alumineuses, portant essentiellement sur la couche octaédrique.

1- Structure des biotites en relation avec leur spectre Mössbauer

la structure fine des biotites est généralement discutée en termes de déviation par rapport à la structure idéale de Pabst (1955) pour un feuillet trioctaédrique de mica de groupe spatial C2/m. Les seuls affinements de structure de biotites ferreuses dont nous disposons à présent, sont ceux réalisées par Donnay et al. (1964, a) sur la ferri-annite et par Hazen et Burnham (1973) sur l'annite (tableau II-1). A titre de comparaison, nous avons également adjoint quelques résultats d'affinements de structures obtenus sur des compositions proches (biotites s.s.) ainsi que sur des micas de compositions et de structures différentes.

A propos de l'annite et la ferriannite nous constatons que ces auteurs n'ont pas relevé de différences significatives, ni dimensionnelles ni angulaires, entre les deux types d'octaèdres. Dans l'annite, la longueur moyenne de $\langle M1-O \rangle$ est de 2,12 Å alors que $\langle M2-O \rangle$ est de 2,10 Å. De même, dans la ferriannite, $\langle M1-O \rangle = 2,106$ Å et $\langle M2-O \rangle = 2,107$ Å.

Par ailleurs, Takeda et Ross (1975) observent, sur deux polytypes (1M et 2M1) de biotites issues d'une rhyodacite, que les octaèdres M2 ($\langle M2-O \rangle = 2,068$ Å) sont légèrement plus petits que les M1 ($\langle M1-O \rangle = 2,086$ Å). Guggenheim et Bailey (1977) montrent dans un autre mica trioctaédrique 1M, de groupe spatial C2, la zinnwaldite, l'existence de trois types de sites, un petit site M2-cis, régulier avec $\langle M2-O \rangle = 1,882$ Å et deux autres sites distordus M1-trans ($\langle M1-O \rangle = 2,132$ Å) et M3-cis ($\langle M3-O \rangle = 2,131$ Å).

Dans les micas dioctaédrique (ex: la muscovite), Radoslovich et Norrish (1962), Ricardson et Richardson (1982), retrouvent la même structure de la couche octaédrique. Deux sites octaédriques, un site M1-trans vacant et deux M2-cis plus petits, $\langle M2-O \rangle = 1,94$ Å.

Pour les biotites ferro-alumineuses (Fe-eastonite et sidérophyllite), jusqu'à présent, aucun affinement de structure n'a été réalisé. Cependant, il faut souligner qu'une étude récente (Oberti et al., 1993)

| Echantillons | Distances moyennes des liaisons cation-oxygènes en (Å) | | | | Groupe spatial |
|-----------------------|--|------------------------|------------------------|--|----------------|
| | site-M2 octaédrique | site-M1 octaédrique | site-X tétraédrique | | |
| a- Phlogopite 1M | 2,064 (2,063-2,075) | 2,076 (2,063-2,076) | 1,654 (1,627-1,654) | | C2/m |
| b1- Biotite 1M | 2,068 (2,004-2,118) | 2,086 (2,053-2,102) | 1,659 (1,655-1,667) | | C2/m |
| b2- Biotite 2M1 | 2,067 (1,934-2,147) | 2,086 (2,034-2,120) | 1,695 (1,644-1,674) | | C2/-C |
| c- Annite 1M | 2,101 (2,083-2,112) | 2,121 (2,119-2,123) | 1,659 (1,653-1,666) | | C2/m |
| d- Ferriphlogopite 1M | 2,096 (2,094-2,097) | 2,101 (1,975-2,119) | 1,681 (1,673-1,694) | | C2/m |
| e- Ferribiotite | 2,098 | 2,111 | 1,676 | | C2/m |
| f- Ferriannite | 2,106 (2,075-2,131) | 2,107 (2,074-2,123) | 1,685 (1,670-1,697) | | C2/m |
| g- Muscovite | 1,94 1,93-2,04 | 2,20 2,09-2,28 | 1,65 (1,61-1,69) | | C2/-C |
| h- Zinnwaldite 1M | M2- 1,882 M3-2,131 | 2,132 (2,127-2,138) | | | C2 |
| i- Preiswerkite 1M | 2,025 (1,999-2,038) | 2,022 (1,985-2,039) | 1,695 (1,680-1,726) | | C2/m |

Tableau: II-1

Données structurales obtenues sur différents micas trioctaédriques 1M et dioctaédrique 2M1 de type muscovite. a- Hazen et Burnham, 1973. b- Takeda et Ross, 1975. c- Hazen et Burnham, 1973. d- Steinfink et al., 1962. e- Semenova et al., 1983. f- Donnay et al. (1964, a) g- Radostovich et Norrish, 1962. h- Bailey, 1977. i- Oberli et al., 1993.

sur un échantillon de preiswerkite (l'équivalent magnésien sodique de la sidérophylite), a montré que la couche octaédrique de ce mica trioctaédrique comportait deux types d'octaèdres de dimensions très différentes. Alors que la distance $\langle M1-O \rangle = 2,065 \text{ \AA}$ est presque égale à celle observée dans la phlogopite ($2,066 \text{ \AA}$), la longueur de la liaison $\langle M2-O \rangle = 2,009 \text{ \AA}$ est proche de celle observée dans la muscovite et la paragonite ($1,900 \text{ \AA}$ et $1,940 \text{ \AA}$).

Il en résulte, en première approximation, pour les biotites ferreuses (annite et ferriannite) et ferroalumineuses ayant un rapport $[6](Al/Al+Fe) < 0,5$ (Annite vers Fe-eastonite), que le spectre Mössbauer doit présenter au moins deux doublets Fe^{2+} présentant un fort recouvrement, un doublet correspondant à Fe^{2+} dans le site M1 et un deuxième doublet plus intense attribuable à Fe^{2+} dans le site M2. Le rapport des intensités relatives $I_{Fe^{2+}M2}/I_{Fe^{2+}M1}$ devrait s'approcher de la proportion $M2/M1 = 2/1$ imposée par la structure, en l'absence d'ordre local des cations octaédriques.

2- Modèle de décomposition du spectre Mössbauer des biotites

Depuis le travail de Häggström et al. (1969), tous les auteurs sont convaincus de la dissymétrie de la raie vers les hautes énergies, à $2,5 \text{ mm/s}$, et de la nécessité de décomposer le sm des biotites, au moins pour les plus riches en fer, en deux doublets ferreux. Un premier doublet dont l'éclatement quadrupolaire (ΔEQ) est égal à $2,6 \text{ mm/s}$ en moyenne et un deuxième doublet dont (ΔEQ) est situé dans l'intervalle $2,28-2,34 \text{ mm/s}$. Quant à l'attribution de ces doublets, les avis sont partagés. Deux écoles s'affrontent. L'une comme l'autre se fonde sur des considérations cristallographiques pour faire appel dans un deuxième temps au critère de distorsion du site ferreux octaédrique. Dans leur grande majorité, les auteurs, sachant que le rapport des sites $M2/M1$ est égal à 2, attribuent le doublet externe à Fe^{2+} dans le site M2 et le deuxième doublet interne de plus faible intensité à Fe^{2+} dans le site M1. Cette attribution semble confortée par le modèle de Ingalls (1964), qui suppose que le site M1 est probablement plus distordu que le site M2. Bancroft (1973) est un des premiers auteurs à utiliser le critère de distorsion pour l'attribution des doublets ferreux dans les biotites:

"The more distorted site leads to a smaller Fe^{2+} quadrupole splitting and a larger Fe^{3+} quadrupole splitting" (Bancroft, 1973):

"The usual distortion criteria (Bancroft, 1973) for assigning Fe²⁺ peaks cannot be readily applied to biotites since the two sites are very similar both in size and in distortion from octahedral symmetry." (Bancroft, 1975).

Il pose le problème des attributions des raies du fer ferreux et de l'utilisation du critère de distorsion. En effet les affinements de structures réalisés par Donnay et al. (1964 a) et Hazen et Burnham (1973) ne montrent pas de différences significatives dans les dimensions et la distorsion des sites M1 et M2 contrairement à ce que l'on connaît dans les micas dioctaédriques.

Hogg et Meads (1970), Yassoglou et al. (1972), Levillain, (1982, b) ont proposé une attribution inverse bien que les arguments soient identiques. Ces auteurs admettent implicitement une structure de type muscovite avec un site M1 significativement plus régulier que le site M2. Ce faisant, ils attribuent le doublet externe de faible intensité au site M1 et le doublet interne, de surface approximativement double, au site M2. Le site M2 étant entouré par 3M1 et 3M2 semble plus susceptible d'être distordu que le site M1, qui est entouré de 6M2 (Minceva, 1978).

Nous faisons remarquer que ces attributions ont été faites en respectant la nomenclature conventionnelle des sites octaédriques dans les biotites contrairement à certains travaux (Goodman et Wilson, 1973; Goodman, 1976; Finch et al., 1982) où l'inversion des attributions est plutôt le résultat d'une confusion dans l'appellation des sites octaédriques.

Il est clair qu'une confusion et un manque de clarté sont incontestablement relevés, il s'agit précisément de la relation entre ΔEQ et le concept de distorsion. C'est Heller-Kallai et Rozenson (1981) et Ferrow (1987, b) qui ont soulevé ce problème et ont distingué, bien qu'elles soient liées, deux approches:

a- La première consiste à calculer directement ΔEQ à partir de la relation de (1), de Ingalls (1964) qui a développé ce modèle de calcul pour les sites ferreux:

$$\Delta EQ = \Delta EQ^\circ \alpha^2 F (\Delta 1 \Delta 2 \alpha^2 \lambda^\circ T) \quad (1)$$

Où ΔEQ° représente l'éclatement quadrupolaire pour un site ionique ferreux idéal libre, α^2 exprime le caractère ionique où covalent des liaisons intrasites, F représente la différence entre les contributions de valence et celle liée au réseau, λ° exprime l'interaction spin-orbite et $\Delta 1$ et $\Delta 2$

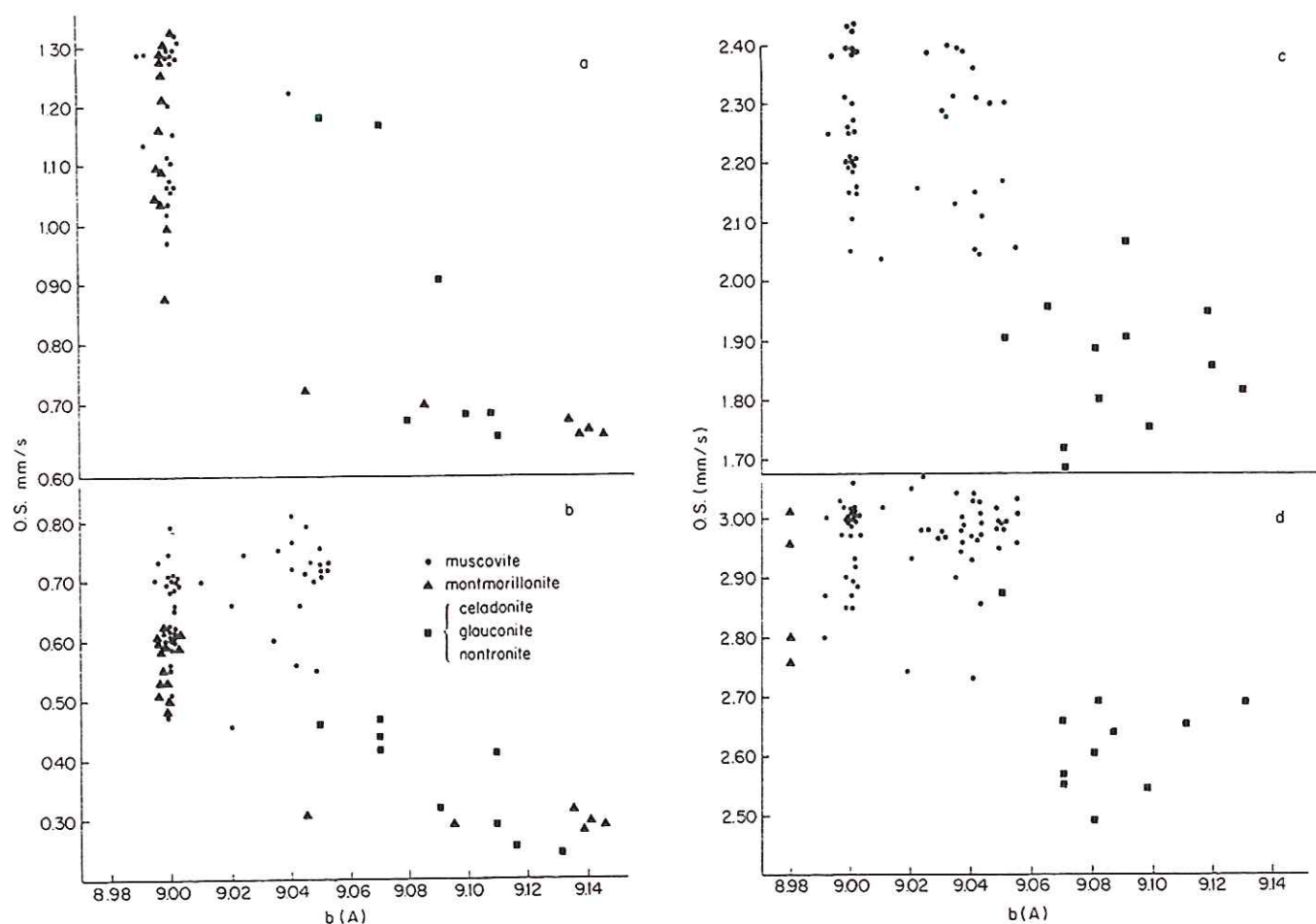


Figure II-1

Corrélation entre b (Å) (paramètre de maille) ΔE_Q mm/s (éclatement quadrupolaire) pour les différents sites octaédriques sur une série de phyllites dioctaédriques 2:1, compilée par Heller-Kellai et Rosensen (1981).

a- Fe^{3+} dans le site M1, b- Fe^{3+} dans le site M2, c- Fe^{2+} en M1 et d- Fe^{2+} en M2

représentent les écarts d'énergie des niveaux t_{2g} des orbitales 3d. Selon ce modèle, ΔE_Q de $[6]Fe^{2+}$, pour une température donnée, augmente parallèlement avec la distorsion du site, mais pas indéfiniment. Il existe une limite au-delà de laquelle, on assiste au contraire à une diminution de ΔE_Q .

Le seul travail, à notre connaissance, dans lequel les paramètres $\Delta 1$ et $\Delta 2$ ont été calculés, est celui de Huggins (1976). Cet auteur a calculé $\Delta 1$ et $\Delta 2$ à partir des sm de la phlogopite enregistrés à différentes températures. Les valeurs obtenues sont faibles et approchent 500 cm^{-1} . Le modèle de Ingalls (1964) prévoit pour cette faible valeur une augmentation de ΔE_Q du doublet ferreux avec la distorsion des sites octaédriques. De même, des expériences réalisées à différentes pressions sur les micas ont montré que ΔE_Q des doublets ferreux et ferriques, et la distorsion des sites augmentent avec la pression. Dans la figure II-1, sont reportés les valeurs de ΔE_Q en fonction du paramètre b de quelques phyllosilicates à caractère dioctaédrique (Heller-Kellai et Rosensen, 1981). Il existe en effet une corrélation négative entre ΔE_Q et b , mais celle-ci ne peut pas être rapprochée de la distorsion des sites comme l'ont suggéré Heller-Kellai et Rosensen (1981).

b- La deuxième approche est empirique. Elle consiste à établir des corrélations entre ΔE_Q , obtenu expérimentalement et les données cristallographiques. Plusieurs relations existent dans la littérature décrivant la distorsion des sites par rapport à leur symétrie idéale. Elles sont établies à partir des données de diffraction des rayons X et de quelques équations simples établies à partir de plusieurs structures de phyllosilicates. Dans leur compilation sur les phyllosilicates, Heller-Kellai et Rozenson (1981) ont cherché à établir des corrélations systématiques entre ΔE_Q et la distorsion des sites tétraédriques et octaédriques. Dans des phyllosilicates dioctaédriques (fig. II-1), ils ont observé que ΔE_Q du doublet ferreux comme celui du doublet ferrique diminue en fonction de la distorsion des sites, celle-ci étant reflétée par le paramètre b (selon Heller-Kellai et Rozenson, 1981), alors que dans les micas trioctaédriques une corrélation existe entre ΔE_Q , R et σ^2_{oct} (R étant le rapport de ΔE_{QT} obtenu à la température ambiante à celui obtenu à l'air liquide; ΔE_{QL} du Fe^{2+} en site M2 et σ^2_{oct} exprime la déviation des angles oxygène-métal-oxygène $\langle O-M-O \rangle$ par rapport à l'octaèdre idéal), mais limitée au site M2 (fig. II-2). Par ailleurs, des acquisitions Mössbauer faites sur une série de micas trioctaédriques à germanium (Ferrow, 1987 b), suggèrent que ΔE_Q ne peut pas être corrélé à l'écart à la symétrie idéale des polyèdres. Ce

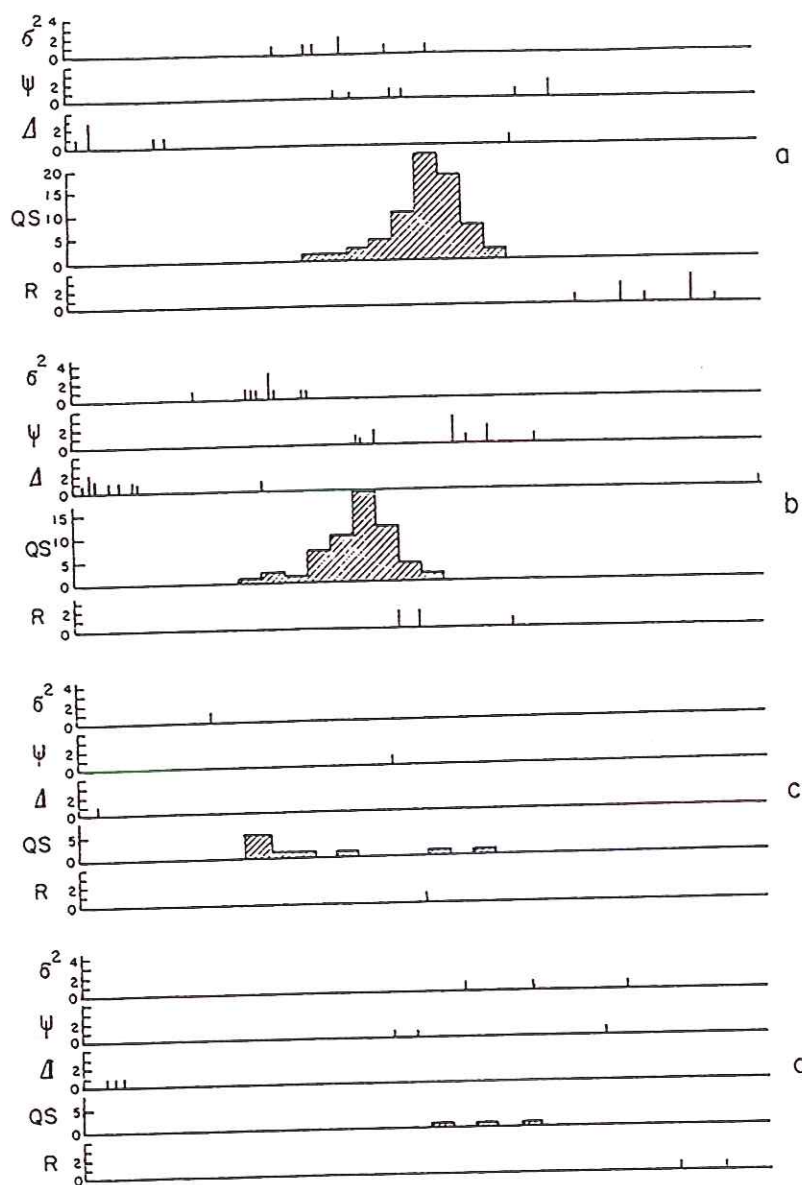


Figure II-2

Distribution des valeurs de σ^2_{oct} , ψ et Δ_{oct} des sites M2 et des valeurs de ΔEQ et de R dans a- Silicates alumineux dioctaédriques b- Biotites et phlogopite c- talc d- Lépidolites d'après Heller-Kallai et Rozenon (1981).

σ^2_{oct} exprime la déviation des angles oxygène-métal-oxygène $\langle O-M-O \rangle$ par rapport à l'octaèdre idéal (Robinson et al, 1971)
 ψ : c'est un angle , son calcul permet d'évaluer la compression de l'octaèdre par rapport un octaèdre idéal $\psi = 55^\circ 44'$ (Donnay et al., 1964 b)
 Δ_{oct} exprime la déviation des longueurs de liaisons M-O par rapport à celles d'un octaèdre idéal (Brown et Shannon, 1973).

R : étant le rapport de ΔEQ_T obtenu à la température ambiante à celui obtenu à l'air liquide ΔEQ_L du Fe^{2+} en site M2.

sont les changements géométriques introduits par la rotation tétraédrique, qui sont responsables de l'augmentation ΔE_Q (Farrow, 1987 b).

3- Ajustement du spectre Mössbauer des biotites

En spectrométrie Mössbauer des biotites et des micas en général, quelques approximations "inévitables" sont admises. Un progrès certain a été réalisé ces dernières années dans l'optimisation du rapport signal/bruit (Dyar, 1984), et dans la correction des effets d'épaisseur (Rancourt, 1989; Rancourt et al., 1993; Ping et al., 1991) mais d'un autre côté, nous ne pouvons pas prétendre nulles les distorsions résultant de l'effet de texture et/ou d'épaisseur ni l'asymétrie des raies liée à l'orientation préférentielle des cristallites de micas aussi fines soient-elles. De la même manière, connaissant la structure des micas, il est difficile d'admettre à priori que Fe^{2+} puisse avoir le même facteur Mössbauer dans les différents sites octaédriques et, encore moins pour Fe^{3+} . Les fractions sans recul (f) spécifiques des sites dépendent des forces de liaison locales et de la configuration des sites, aussi faudrait-il les mesurer dans chaque cas. Royer (1991) a montré dans son étude extensive sur les biotites, que les fractions sans recul de Fe^{3+} sont effectivement largement supérieures à celles de Fe^{2+} . Parallèlement, des mesures de (f) sur l'annite réalisées par Rancourt et al. (1991) ne montrent pas de différences significatives dans les différents sites. Ces auteurs concluent que Fe^{2+} et Fe^{3+} ont le même f quelque soit le site considéré. Les rapports constants Fe^{3+}/Fe^{2+} obtenus à différentes températures (azote liquide, hélium liquide et à température ambiante) le confirment.

Une autre approximation se situe dans le choix de la forme des raies du sm. Dans le cas des micas, le sm correspondant est une superposition de plusieurs lignes, chacune représente la résonance totale de l'isotope Mössbauer dans un type de site. Or, les distributions locales de charges, le type et la position des anions environnants ainsi que les premiers cations voisins ne sont pas forcément identiques pour un même site. Il en résulte que les différentes composantes du sm expérimental s'écartent de la forme Lorentzienne idéale. Là encore, de nouvelles méthodes de traitement du sm sont proposées par Rancourt et Ping (1991). Elles consistent à étudier la distribution des paramètres hyperfins (déplacement chimique, éclatement quadrupolaire et champ hyperfins).

Au cours de l'ajustement du sm des micas où d'un autre minéral, il est avantageux de contraindre les paramètres Mössbauer pourvu que ces contraintes soient rigoureusement justifiées. En absence de dissymétrie des raies, tous les auteurs s'accordent pour imposer une largeur égale aux deux raies d'un même doublet. En revanche, il est difficile de justifier l'ajustement du sm d'une phase en imputant une même largeur à des raies issues de noyaux raisonnants dans des sites "a priori" différents, comme c'est le cas de Fe^{2+} dans le site M1 et M2 des biotites.

"In solid solutions, variation in the local environment of a site can cause peak broadening (substitutional broadening): if the amount of variation differs among the different unique sites in a structure, differential substitutional broadening may result, leading to different half-widths for different Fe^{2+} doublets". (Hawthorne, 1983).

A l'exception de quelques auteurs (Goodman et Wilson, 1973; Hogg and Meads, 1970 et 1975; Levillain et al., 1981; Levillain, 1982; Bonnin et Muller, 1981), dans la plupart des travaux, la décomposition des spectres des micas a été effectuée avec des contraintes sur les largeurs. Pour Fe^{2+} en sites octaédriques les valeurs des largeurs à mi-hauteur imposées se situent dans l'intervalle 0,26 à 0,30 mm/s, selon les sources utilisées, alors que dans le cas de Fe^{3+} tétraédrique ou octaédrique, elles se situent entre 0,40-0,48 mm/s. L'argumentation généralement présentée pour contraindre les largeurs des raies a toujours été celle de Bancroft (1973) ou de Aldridge et al. (1991):

- Bancroft et Brown (1975) rejettent l'ajustement sans contraintes sur les largeurs car celui-ci conduit, non seulement à une inversion des surfaces relatives et des valeurs des ΔEQ , mais également au fait que le site le plus distordu possède le plus petit ΔEQ .
- Aldridge et al. (1991) se fondent sur leur intuition (*intuitively one expects equal widths for Fe^{2+} doublets in closely similar cis and trans-sites*) pour imposer les mêmes largeurs aux deux doublets ferreux dans les sites M1 et M2 car ces derniers sont de dimensions identiques. Ils ajoutent: *"When the line widths are constrained one obtains widths of about 0.33 mm/s which is close to that observed for Fe^{2+} in single sites in mineral (Bancroft, 1973)".* Il faudrait désormais exprimer V_{zz} en fonction de $(1-R)q_{\text{valence}}$ seulement!
- Mis à part le fait que le rapport des surfaces relatives calculées s'écarte

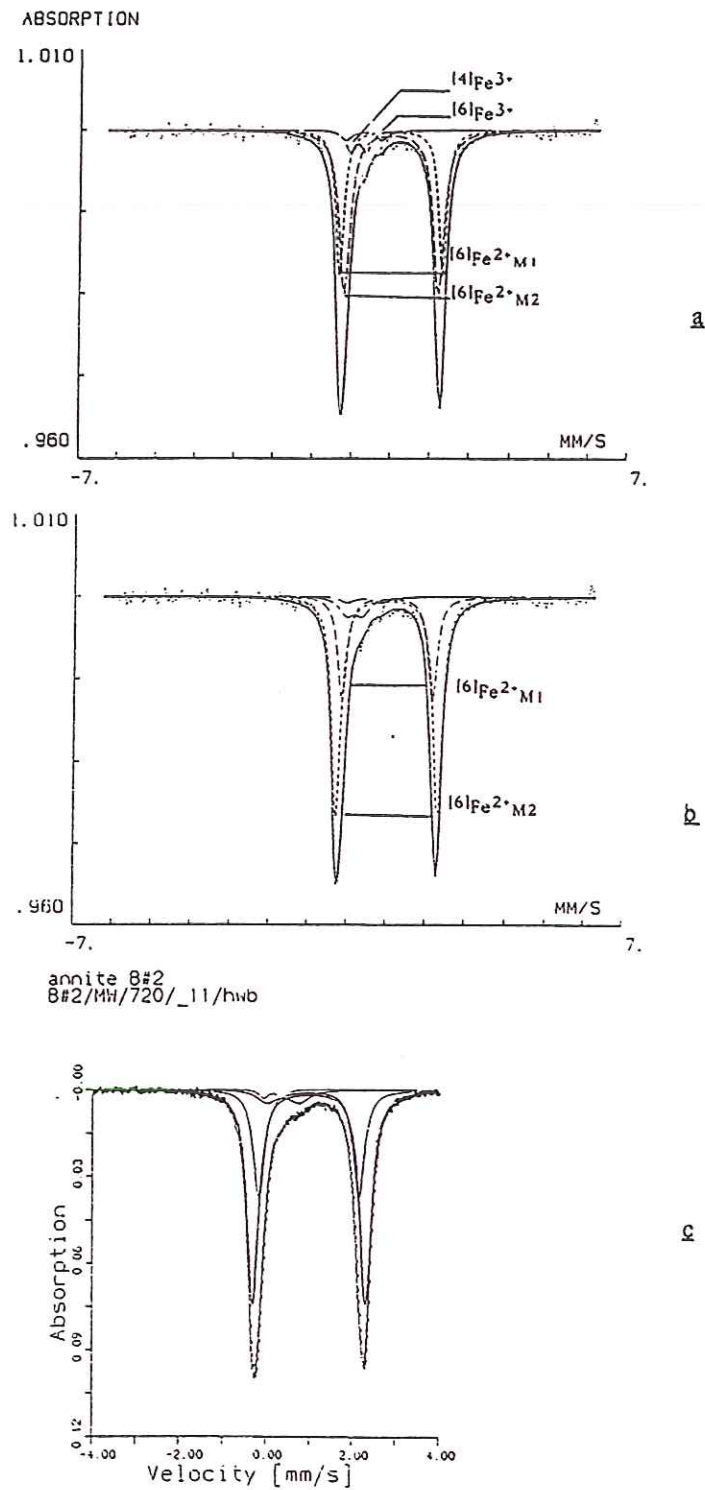


Figure II-3

Spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante 25°C de l'annite (720°C, Magnetite-Wüstite et 1kbar) ajustés:

a- avec contraintes sur L_{mh} (CRSCM) b- L_{mh} contraints (G. Redhammer, Salzburg) et c- sans contraintes sur L_{mh} (CRSCM) .

du rapport idéal 2:1, les mêmes auteurs trouvent que rien ne peut expliquer les différences de largeurs de raies de Fe^{2+} en site M1, et en site M2 ($\Delta\text{EM2} - \Delta\text{EM1} = 0,1\text{mm/s}$).

En résumé:

Cette manière de décomposer les sm, qui consiste à contraindre les largeurs ignore les effets des variations chimiques locales sur la distribution des paramètres Mössbauer négligeables, ce qui est en inconformité avec l'objectif même des travaux effectués. Le problème des contraintes sur les largeurs, dans les micas, s'avère encore plus délicat quant on sait que selon le modèle d'ajustement adopté, on assiste à une inversion des doublets ferreux octaédriques, à une inversion des attributions, et quoique faible, à une différence sur la teneur en Fe^{3+} .

4- Ajustement du spectre Mössbauer de l'annite

Nous avons essayé les deux processus de décomposition, avec et sans contrainte sur les largeurs des raies, sur une annite synthétisée à 720°C , MW et 1kbar. Nous avons choisi cet échantillon car il a également été traité dans d'autres laboratoires (G. Redhammer: Lab. de Minéralogie de Salzbourg-Autriche et par D.G. Rancourt: Lab. de Physique, Ottawa, Canada), et également pour sa probablement faible teneur en Fe^{3+} , estimée d'après les données de diffraction des rayons-X.

Toutes les acquisitions (CRSCM) ont été faites dans un large domaine de vitesses afin de mettre en évidence une éventuelle présence d'oxydes de fer magnétiquement ordonnés. Aucune phase de ce type, qui donnerait un sextuplet Zeeman, n'a été observée. On remarquera également que pratiquement tous les spectres sont symétriques.

4-1- Ajustement avec contraintes sur les largeurs à mi-hauteur (L_{mh})

Nous avons simulé le spectre expérimental sur la base de quatre doublets: deux doublets ferreux et deux autres doublets ferriques (fig. II-3 a). Plusieurs valeurs de L_{mh} de raies ont été également simulées. Le meilleur ajustement entre le spectre expérimental et le spectre simulé ($\chi^2 = 1,13$) est obtenu pour des largeurs à mi-hauteur de $0,28\text{ mm/s}$ pour les doublets

| Sites | Fe ²⁺ (M2) | | | Fe ²⁺ (M1) | | | Fe ³⁺ (Oct) | | | Fe ³⁺ (Tet) | | | Chi-2 |
|----------------------|--|--|---|--|--|---|------------------------|--------------|-----------------|------------------------|--------------|-----------------|----------|
| | δ | ΔE_Q | L _{mh} | δ | ΔE_Q | L _{mh} | δ | ΔE_Q | L _{mh} | δ | ΔE_Q | L _{mh} | χ^2 |
| Paramètres Mössbauer | | | | | | | | | | | | | |
| Echantillons: | | | | | | | | | | | | | |
| a1-Ann/720°C/MW | 1,12 | 2,40 | 0,34 | 1,11 | 2,62 | 0,25 | 0,42 | 0,90 | 0,42 | 0,24 | 0,41 | 0,28 | 1,13 |
| b1-Ann/720°C/MW | 1,12 | 2,59 | 0,28 | 1,11 | 2,32 | 0,28 | 0,51 | 0,89 | 0,48 | 0,26 | 0,40 | 0,48 | 1,08 |
| c-Ann/720°C/MW | 1,12 | 2,60 | 0,31 | 1,11 | 2,32 | 0,31 | 0,50 | 0,74 | 0,56 | 0,27 | 0,42 | 0,26 | 0,98 |
| <u>M2 + M2'</u> | | | | | | | | | | | | | |
| a2-Ann/720°C/MW | 1,12 1,13 | 2,44 2,25 | 0,30 0,33 | 1,11 | 2,63 | 0,26 | 0,43 | 0,88 | 0,43 | 0,2 | 0,49 | 0,30 | |
| b2-Ann/720°C/MW | $\delta_0[2+]$ 1,1157 $\delta_0[3+]$ 0,4833 | $\delta_1[2+]$ 0,0015 $\Delta_0[3+]$ 0,8112 | $\Delta_0[2+]$ 2,6090 $\sigma_\Delta[3+]$ 0,4071 | $\Delta_0[2+]$ 2,4832 $\delta_0[3+]$ 0,3018 | $\Delta_0[2+]$ 2,2797 $\Delta_0[3+]$ 0,3402 | $\sigma_{\Delta_1}[2+]$ 0,0782 $\sigma_{\Delta_2}[2+]$ 0,2415 $\sigma_{\Delta_3}[2+]$ 0,8898 | | | | | | | 0,97 |

Tableau:II-2

Paramètres Mössbauer (mm/s) des spectres d'annite obtenus à la température ambiante 25°C. δ (déplacement chimique est calibré par rapport au fer métal, ΔE_Q écartement quadrupolaire et L_{mh} largeurs à mi hauteur des raies). Première série a1 b1 et c représentent respectivement les pm des spectres ajustés sans contrainte et L_{mh} contraints (CRSCM et Lab. de Minéralogie, Salzburg), deuxième série a2: décomposition en présence d'un troisième doublet sans contrainte sur L_{mh}. b2- pm obtenus à partir de l'étude de distribution de ΔE_Q , par Rancourt. D.G. (Lab. de Physique, Ottawa).

Δ : éclatement quadrupolaire Δ_0 centre de la Gaussienne correspondant à Δ_1 , σ_{Δ_1} , σ_{Δ_2} , σ_{Δ_3} largeurs des trois composantes Gaussiennes de $\Delta[2+]$, δ déplacement chimique pour un spectre élémentaire composé (d'une ligne, d'un doublet, d'un sextuplet), δ_0 déplacement chimique δ quand la distribution des paramètres hyperfins est nulle, δ_1 permet de coupler δ à la distribution des paramètres hyperfins Δ et z (champ hyperfin).

[2+], [3+] font référence à Fe²⁺ et Fe³⁺ octaédrique, <3+>, Fe³⁺ tétraédrique

ferreux et 0,48 mm/s pour les doublets ferriques. Dans la figure II-3 (a et b) et le tableau II-3, nous avons reporté respectivement le sm, les paramètres hyperfins ainsi que les attributions structurales des différentes composantes comparés à ceux de Rancourt sur le même échantillon. Pour cet échantillon, mise à part la différence sur la mesure de la teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$, les valeurs des paramètres Mössbauer s'accordent parfaitement avec celles de Redhammer et al. (1993). Deux doublets ferreux, les valeurs $\Delta\text{EQ} = 2,60$ et $2,30$ mm/s sont typiques de l'ion Fe^{2+} à spin fort dans un environnement octaédrique. La décomposition en deux doublets ferreux s'explique par la présence dans la structure de l'annite de deux types de sites octaédriques. Un site M1 (site-trans) et un site M2 (site-cis) qui, de par leur rapport $\text{M2/M1} = 2$ permettent d'attribuer le doublet intense au site M2 et le doublet interne au site M1, cette attribution est conforme à celle de Annersten (1974 et 1975).

Concernant Fe^{3+} octaédrique, une ou deux composantes sont généralement nécessaires dans l'ajustement du sm de l'annite. La localisation de celles-ci n'est pas évidente en raison de la faible teneur en Fe^{3+} (Dyar, 1987). Dans le cas présent, elle l'est davantage car la teneur en Fe^{3+} calculée est la plus faible qui ait été observée. La largeur à mi-hauteur est deux fois plus importante que celle obtenue pour les doublets ferreux, cet élargissement est interprété comme étant dû à la superposition de deux lignes de Fe^{3+} issues de deux sites différents, pour d'autres il est le résultat d'une hétérogénéité de l'environnement anionique et cationiques autour de Fe^{3+} (Mineeva, 1978).

Le quatrième doublet a les plus petits paramètres hyperfins, les valeurs du déplacement chimique ($\delta = 0,26$ mm/s) et de l'éclatement quadrupolaire ($\Delta\text{EQ} = 0,40$ mm/s) sont typiques de Fe^{3+} tétraédrique. Elles sont en accord avec celles trouvées par Annersten et al. (1971) et Annersten et Olesch (1978). La substitution $[\text{Al}^{3+}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{3+}]$ a été démontrée par Wones (1963, a), en revanche, l'évidence par spectrométrie Mössbauer de $[\text{Fe}^{3+}]$ dans l'annite est relativement récente (Levillain, 1981).

Notons enfin, que le rapport M2/M1 déduit des rapports des surfaces (tab. II-3) calculées à partir du sm est égal au rapport structural $\text{M2/M1} = 2$ ce qui suppose dans ce cas précis que tous autres cations Al^{3+} , Fe^{3+} et éventuellement les lacunes octaédriques sont répartis aléatoirement entre les deux sites. Ce résultat coïncide avec les données d'affinement de structure réalisées par Hazen et Burnham (1973) sur une annite naturelle. Par ailleurs,

dans une biotite, la RMN du proton (Sanz et al., 1983) a montré que les sites vacants sont en M1. Dyar, M.D. (communication personnelle) observe que les sites vacants peuvent être ordonnés aussi bien en M1 qu'en M2, cela dépend de l'origine des biotites (travail en cours).

4-2 - Ajustement sans contrainte sur les largeurs à mi-hauteur (L_{mh})

- Cas 1

La méthodologie est la même que dans le processus avec contrainte, le spectre est simulé puis ajusté pour deux, trois doublets, etc. Seulement, les largeurs à mi-hauteur des différentes composantes du spectre sont laissées libres au cours de l'ajustement. Quatre doublets ont été positionnés (fig. II-3 c). Un doublet externe que nous avons attribué à Fe^{2+} dans le site M1 et dont $\delta = 1,11$ mm/s et $\Delta E_Q = 2,62$ mm/s sont inverses du cas précédent, le deuxième doublet ferreux, interne, est attribué à Fe^{2+} dans le site M2 ($\delta = 1,12$ mm/s $\Delta E_Q = 2,40$ mm/s). Cette attribution est conforme à celle de Levillain (1981), justifiée tout au moins par les mêmes arguments. Cependant, on notera que le rapport $Fe^{2+}_{M2}/Fe^{2+}_{M1} = 1,58$ calculé à partir du sm (tab. II-3) est différent du rapport idéal $M2/M1 = 2$. Ce résultat impose un enrichissement de Fe^{2+} en M1 et une mise en ordre, au moins, de Fe^{3+} et Al^{3+} en sites M2. Tenant compte de l'incertitude sur le calcul des surfaces (3 à 5%), il est fort probable que les lacunes soient dispersées aléatoirement dans la couche octaédrique.

Un seul doublet Fe^{3+} octaédrique a été identifié, L_{mh} est aussi large que dans le cas précédent. À partir des valeurs $\delta = 0,42$ mm/s et $\Delta E_Q = 0,90$ mm/s qui sont intermédiaires entre celles de Fe^{3+} -M1 et Fe^{3+} -M2 (Dyar et Burns, 1986) il est difficile de tenter une attribution. Pour Fe^{3+} tétracoordonné nous avons obtenu les mêmes paramètres Mössbauer. On remarquera enfin que les deux processus de décomposition (avec et sans contraintes sur L_{mh}) ont abouti presque à la même teneur en Fe^{3+} (9,20% contre 9,30%).

- Cas 2

Le spectre a été décomposé sur la base de trois doublets ferreux sans contrainte sur L_{mh} (fig. II-4 a). Par rapport aux cas précédents, la présence de ce troisième doublet a amélioré l'ajustement du spectre simulé au spectre expérimental ($\chi^2 = 0,98$). Cependant, on peut dès maintenant s'interroger

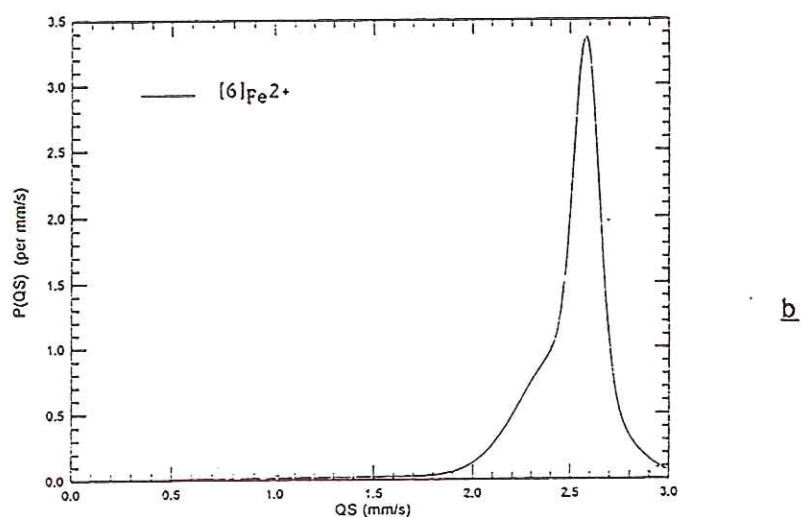
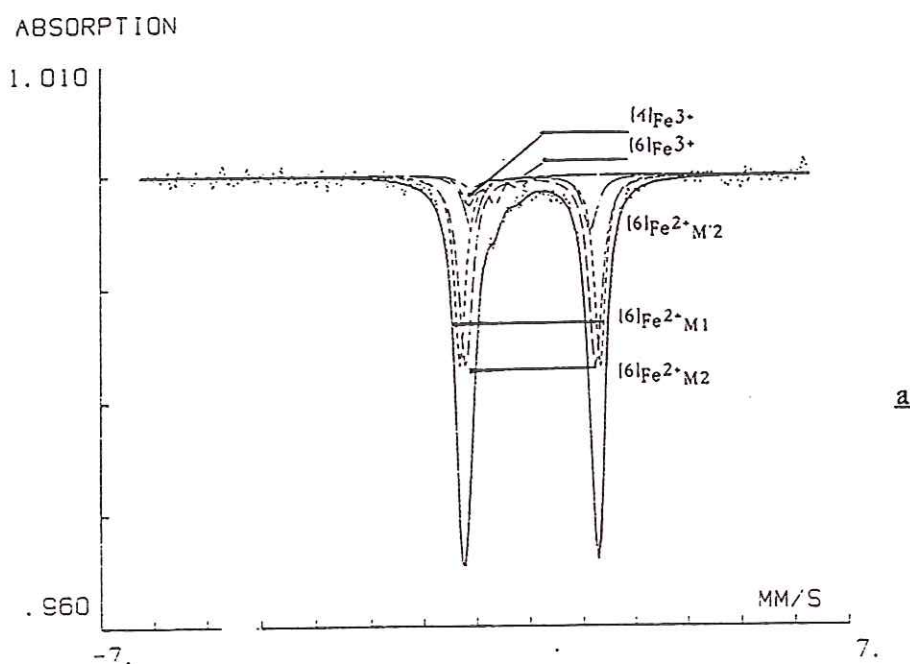


Figure II-4

Spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante 25°C de l'annite (720°C, Magnetite-Wüstite et 1kbar) ajustés:

a- sans contrainte avec trois doublets ferreux b- distribution de $\Delta E_Q(P(QS^\circ))$ dans le domaine de vitesse 2,00 à 3,00 mm/s (Rancourt,, Ottawa).

sur la signification physique de ce troisième doublet. Dans le tableau II-3, on se rend compte que l'introduction d'un troisième doublet dans la décomposition du spectre n'a affecté ni la surface relative des doublets ferriques ni celle du doublet ferreux externe, mais par contre elle a diminué celle du doublet attribué au site M2. L'idée sous-jacente, est celle de la présence d'un troisième site, M'2 (cis), d'environnement cationique et anionique certainement différent de celui de M1, mais très proche de celui de M2.

Cette hypothèse semble en bon accord avec celle de Mineeva (1978) qui pense que le nombre de doublets ferreux ou ferriques ne serait pas nécessairement égal au nombre de sites non équivalents, mais plutôt déterminé par les caractéristiques structurales. Ce résultat peut être également rapproché de celui de Dyar (1987) qui distingue dans une compilation de sm des micas trioctaédriques (fig. II-5) trois couples de valeurs (δ , ΔE_Q) dans le domaine de vitesse 2,00 à 3,00 mm/s. Ce modèle de décomposition sur la base de trois doublets ferreux semble très probable, si l'on tient compte des variations chimiques locales liés à la présence du $[6]Fe^{3+}$ et éventuellement de $[6]Al^{3+}$, à la déprotonation et aux sites vacants. Rancourt (fig. II-4 b) a traité le sm de ce même échantillon retrouve une distribution $P(\Delta E_Q)$ trimodale de l'éclatement quadrupolaire dans le domaine 2,60-2,20 mm/s (modèle 1-1-3, selon la nomenclature de Rancourt et al., 1994), 1-1: par référence aux doublets uniques ferriques octa et tétracoordonnés et 3: qui correspond aux trois doublets ferreux octaédriques. On remarquera que les trois valeurs ΔE_Q obtenues par Rancourt sont identiques à celles de notre travail:

$$\Delta E_{QFe^{2+}} = 2,60; 2,48 \text{ et } 2,27 \text{ mm/s (Rancourt)}$$

$$\Delta E_{QFe^{2+}} = 2,63; 2,48 \text{ et } 2,27 \text{ mm/s (ce travail)}$$

5- Discussion et choix du modèle d'ajustement des sm des biotites

A partir de ces deux processus de décomposition avec et sans contraintes sur L_{mh} on a abouti à des inversions de surfaces $Fe^{2+}M2/Fe^{2+}M1$ et par conséquent à des attributions contradictoires. Dans le modèle à L_{mh} contraints ou semi-libres (sans contrainte sur les doublets ferriques, Redhammer et al., 1993), les perturbations des spectres par les différentes substitutions sont considérées comme négligeables. L'argumentation qui

| Surfaces des raies (%) | Fe ²⁺ M1 | Fe ²⁺ M2 | [6]Fe ³⁺ | [4]Fe ³⁺ | Fe ³⁺ T | M2/M1 |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-------|
| <i>modèle de décomposition</i> | | | | | | |
| a1- L _{mh} libres | 35,1 | 55,7 | 3,6 | 5,60 | 9,20 | 1,58 |
| b2- L _{mh} contraints | 29,8 | 60,9 | 2,7 | 6,6 | 9,30 | 2,04 |
| c- L _{mh} contraints | 30,4 | 60,9 | 2,1 | 6,2 | 8,30 | 2,00 |
| M²⁺M2' | | | | | | |
| a1- L _{mh} libres | 34,3 | 43,2 13,4 | 2,9 | 6,2 | 9,10 | 1,65 |
| b2- Largeurs libres | | | | | 8,30 | |

Tableau:II-3

Aires des composantes du sm de l'annite exprimées en fractions de la surface totale des pics. Les rapports des sites M2/M1 et Fe³⁺/Fe²⁺ sont calculés à partir des surfaces relatives.

a1, b2, a2 acquisitions réalisées au CRSCM.

b1 Redhammer. G. (Salzburg).

b2 Rancourt. D.G. (Ottawa).

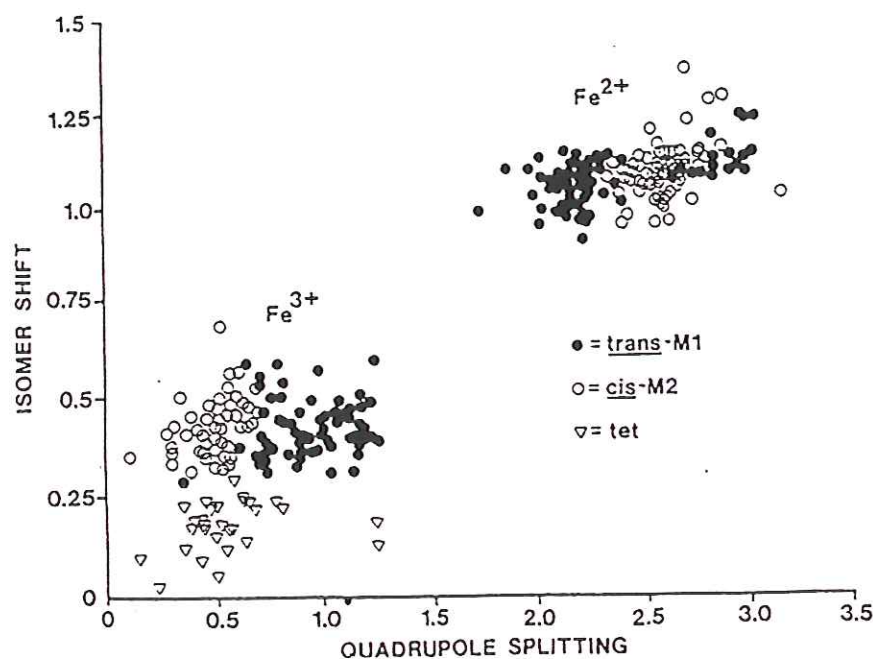


Figure II-5

Projection de ΔE_Q en fonction de δ (déplacement chimique), réalisée à partir d'une série de micas trioctaédriques d'après Dyar (1987); les attributions sont celles de Bancroft et Brown (1975).

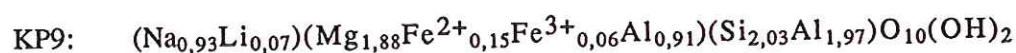
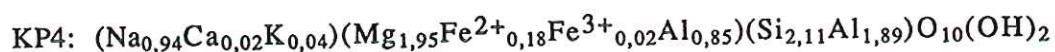
revient fréquemment dans l'usage de cette procédure est d'ordre strictement structural:

- Les dimensions des sites M1 et M2 qui, mise à part la disposition des groupements hydroxyles, sont quasiment égales, particulièrement dans le cas de l'annite.
- L'ajustement sans contrainte sur L_{mh} conduit à une mise en ordre de Fe^{2+} en M1 et de Fe^{3+} , Al^{3+} en M2, ceci est en contradiction avec les résultats d'affinement de structure de l'annite de Hazen et Burnham (1973) qui observent également que la distribution des sites vacants (6% des sites) est désordonnée.

Au vu de l'impossibilité actuelle de calculer l'éclatement quadrupolaire du Fe^{2+} (comme ΔE_Q dépend de plusieurs facteurs qui sont difficile à appréhender), nous considérons que l'argument structural (dimensions des sites) et en particulier le problème ordre/désordre est un argument insuffisant pour imposer une même largeur aux doublets ferreux. L'annite, comme le montrera cette étude, est une solution solide complexe impliquant l'oxyannite, la muscovite, l'annite et la ferriannite, et dont la composition est fixée par les conditions de synthèse. Un traitement du sm sans contrainte sur les largeurs nous semble logique afin d'exprimer les variations chimiques locales.

Dans les biotites (s.s.), les études par spectrométrie Mössbauer ont montré que la distribution du fer entre les sites M1 et M2 est essentiellement désordonnée avec une légère préférence de Fe^{2+} pour les sites M2 (Annersten, 1974 et 1975; Sanz et al., 1978). Dans des biotites magnésiennes, Sanz (1976) observe une faible quantité de Fe^{2+} en site M1 alors que Bancroft et Brown (1975) observent au contraire que les sites M1 sont enrichis en Fe^{2+} . Heller-Kallai et Rozenson (1981), dans une biotite métamorphique, observent une mise en ordre de Fe^{2+} en M2. Levillain (1981) constate le contraire sur une série de biotites synthétiques. Otha et al. (1982) proposent une distribution désordonnée de Fe^{2+} sur les deux sites avec une mise en ordre du Fe^{3+} dans les sites M2. Mineeva (1978) et Dyar (1987) notent respectivement dans les biotites et dans les micas trioctaédriques une grande variation du rapport $Fe^{2+}_{M2}/Fe^{2+}_{M1}$. Dyar (1987) propose une mise en ordre dans la couche octaédrique, en même temps elle conclut que la spectrométrie Mössbauer seule ne peut pas résoudre ce problème.

Nous concluons que les résultats des affinements de structure de Donnay et al. (1964) ou de Hazen et Burnham (1973) sont propres aux échantillons étudiés et que chaque échantillon est un cas à part dans sa structure la plus fine. Dans ce sens, une étude récente de Oberti et al. (1993) sur l'affinement de structure de deux échantillons de preiswerkite de compositions octaédriques et tétraédriques très proches nous a semblé doublement intéressante à présenter:



Autant l'échantillon KP9 montre clairement une distribution désordonnée dans la couche octaédrique, les deux octaèdres M1 et M2 sont de dimensions similaires la $\langle \text{M1-O} \rangle = 2,025 \text{ \AA}$ et $\langle \text{M2-O} \rangle = 2,022 \text{ \AA}$, autant KP4 révèle une situation contraire, deux sites M1 et M2 de dimensions très différentes $\langle \text{M1-O} \rangle = 2,065 \text{ \AA}$ et $\langle \text{M2-O} \rangle = 2,009 \text{ \AA}$ avec une mise en ordre de l'aluminium dans le site M2.

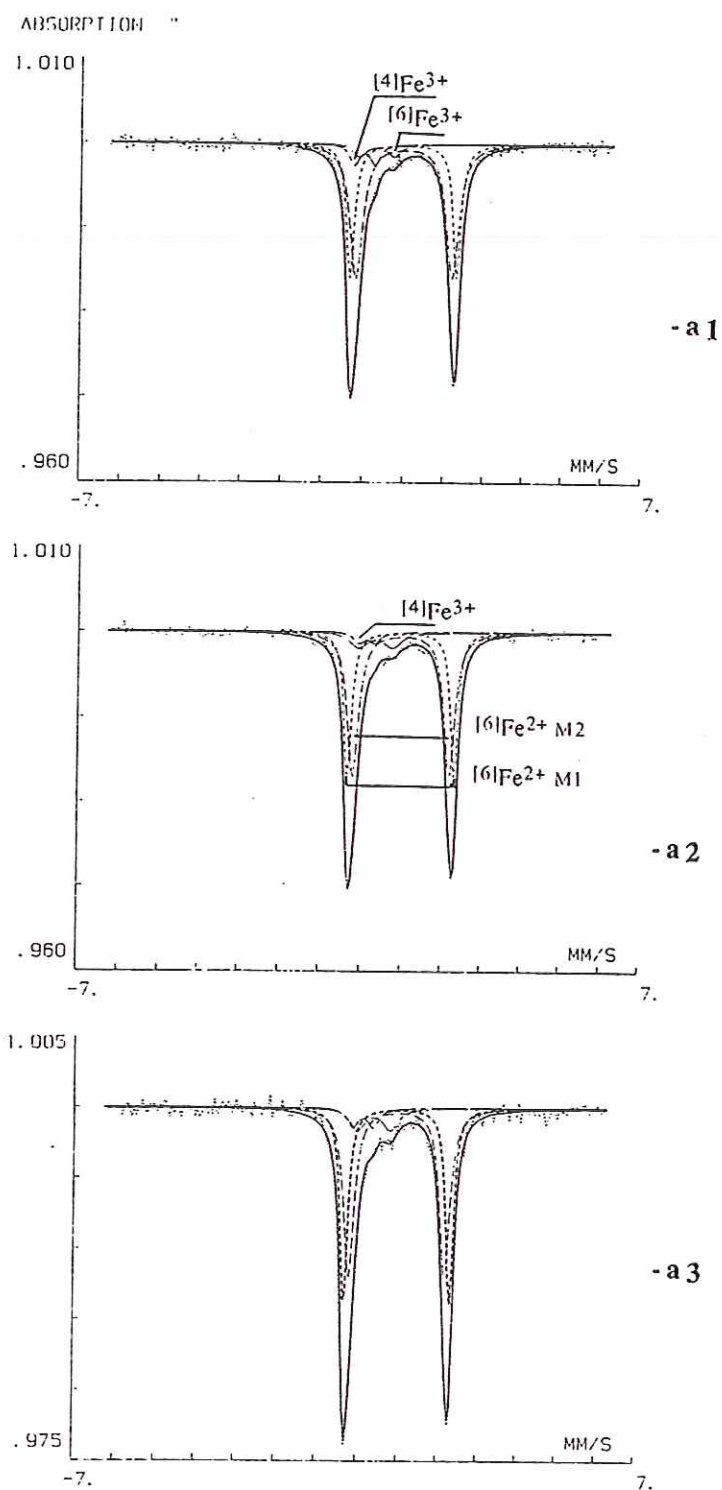


Figure II-6

Spectres Mössbauer de l'annite enregistrés à la température ambiante (25°C), ajustés sur la base de deux doublets ferreux et sans contrainte sur L_{mh} : a1- annite synthétisée à 600°C, MW. a2- à 600°C, CCO. a3- à 600°C, NNO.

B- Résultats

1- Domaine alumineux: $Al = 1$

1-1- Effet de la fugacité d'oxygène

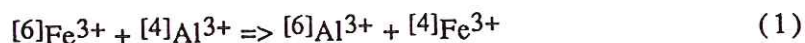
1-1- Annite: 600°C, Magnétite-Wüstite

Le spectre Mössbauer obtenu a été décomposé sans contrainte sur L_{mh} . Deux (fig. II-6 a₁), puis trois doublets (fig. II-7 b₁) ferreux ont été simulés. Une nette amélioration est obtenue pour un ajustement à trois doublets ($\chi^2 = 1,04$, tableau II-4). Nous nous sommes fondés sur les intensités relatives des lignes pour attribuer le doublet externe à Fe^{2+} en site M1 (trans), le doublet intermédiaire à Fe^{2+} en site M2 (cis) et enfin le doublet interne ferreux au site M'2 (cis). Ne connaissant pas la structure fine de cet échantillon, nous ne pouvons pas établir une relation entre les valeurs de l'éclatement quadrupolaire (tab. II-4) et la géométrie des sites octaédriques, nous nous limiterons à dire qu'il s'agit de deux sites octaédriques et de trois environnements (cationiques et anioniques) octaédriques différents.

Deux autres doublets sont nécessaires dans l'ajustement du sm de l'annite, ils correspondent à Fe^{3+} . La localisation des doublets $[6]Fe^{3+}$ et $[4]Fe^{3+}$ ne pose désormais plus de problème, mais l'attribution du doublet $[6]Fe^{3+}$ aux sites M1 et M2 n'a pu être faite.

Pour pouvoir approcher le rapport idéal $M2/M1 = 2/1$, il faut admettre:

- une mise en ordre du $[6]Fe^{3+}$ dans le site M2,
- une mise en ordre de Fe^{2+} en site M1,
- l'équivalent en proportion atomique de $[4]Fe^{3+}$ est substitué par $[6]Al^{3+}$ dans la couche octaédrique, autrement dit, il faut qu'une substitution de type (1) ait lieu:



Nous ne pouvons pas, par le biais de la spectrométrie Mössbauer uniquement, vérifier réellement la validité de ces hypothèses. Il faut davantage d'informations et précisément la contribution de la spectrométrie infrarouge pour tenter de répondre.

Il faut remarquer enfin, que la teneur en Fe^{3+} totale (10,7%) calculée à partir des surfaces relatives des raies d'absorption est égale à celle trouvée par Redhammer (tab. II-5) sur le même échantillon (10,8%), elle est égale à

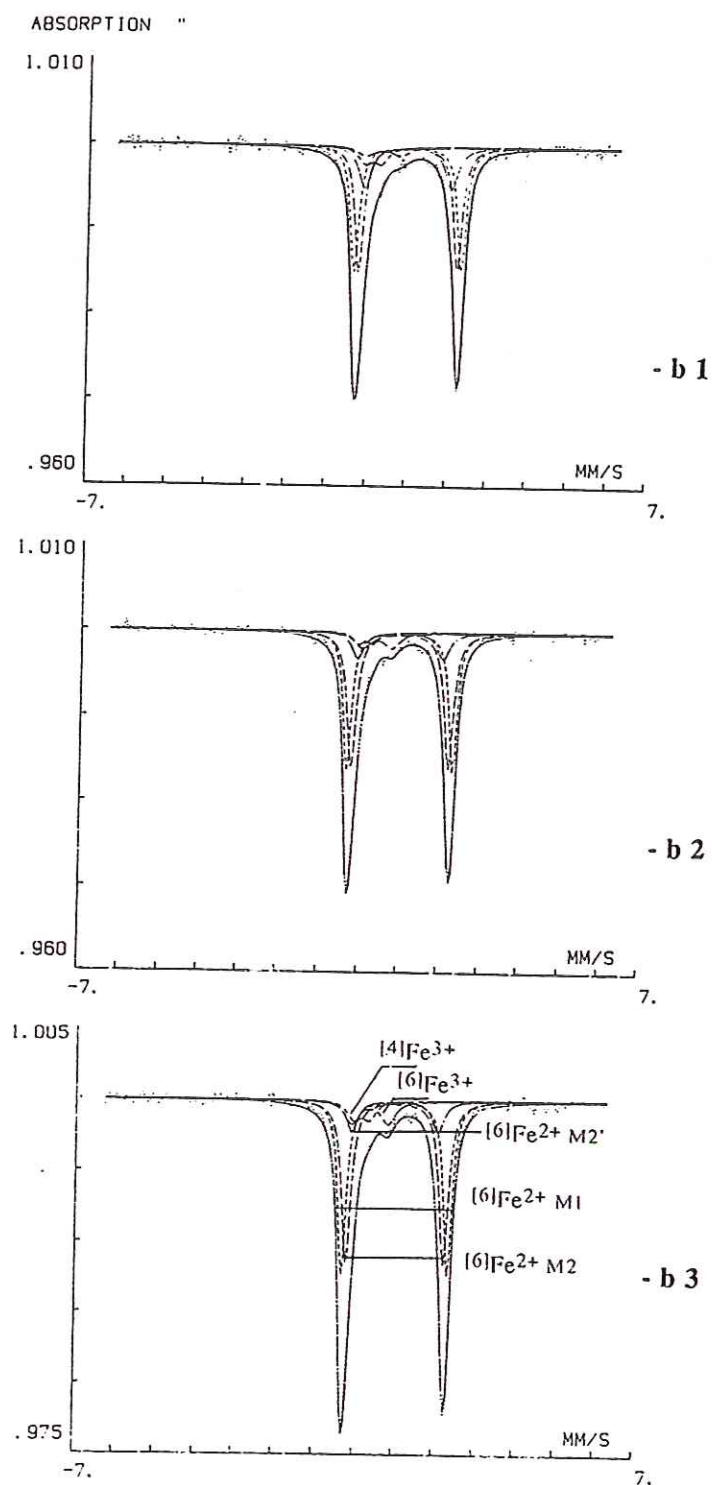


Figure II-7

Spectres Mössbauer de l'annite enregistrés à la température ambiante (25°C) et ajustés avec trois doublets ferreux et sans contrainte sur L_{mh} :

b_1 - annite synthétisée à 600°C, MW; b_2 - à 600°C, CCO et b_3 - à 600°C, NNO.

| Sites | Fe ²⁺ (M2) | | | Fe ²⁺ (M1) | | | Fe ³⁺ (Oct) | | | Fe ³⁺ (Tet) | | | Chi-2 |
|----------------------|-----------------------|-------------|----------|-----------------------|-------------|----------|------------------------|-------------|----------|------------------------|-------------|----------|----------|
| | δ | ΔEQ | L_{mh} | δ | ΔEQ | L_{mh} | δ | ΔEQ | L_{mh} | δ | ΔEQ | L_{mh} | χ^2 |
| Paramètres Mössbauer | | | | | | | | | | | | | |
| Echantillons: | | | | | | | | | | | | | |
| a1-Ann/600°C/MW | 1,12 | 2,38 | 0,35 | 1,12 | 2,64 | 0,26 | 0,40 | 0,95 | 0,38 | 0,16 | 0,47 | 0,33 | 1,11 |
| a2-Ann/600°C/CCO | 1,12 | 2,41 | 0,35 | 1,11 | 2,62 | 0,26 | 0,44 | 0,87 | 0,40 | 0,22 | 0,43 | 0,31 | 1,40 |
| a3-Ann/600°C/NNNO | 1,12 | 2,38 | 0,31 | 1,11 | 2,62 | 0,26 | 0,51 | 0,81 | 0,44 | 0,24 | 0,40 | 0,32 | 1,13 |
| a4-Ann/600°C/MW | 1,12 | 2,60 | 0,27 | 1,11 | 2,32 | 0,27 | 0,54 | 0,76 | 0,52 | 0,27 | 0,38 | 0,32 | - |
| | | | | | | | | | | | | | |
| $M2 + M2'$ | | | | | | | | | | | | | |
| b1-Ann/600°C/MW | 1,12 | 2,45 | 0,26 | 1,11 | 2,66 | 0,25 | 0,45 | 0,81 | 0,58 | 0,25 | 0,40 | 0,26 | 1,04 |
| | 1,10 | 2,19 | 0,30 | | | | | | | | | | |
| b2-Ann/600°C/CCO | 1,12 | 2,44 | 0,27 | 1,11 | 2,64 | 0,25 | 0,41 | 0,75 | 0,54 | 0,22 | 0,37 | 0,32 | 1,61 |
| | 1,10 | 2,14 | 0,33 | | | | | | | | | | |
| b3-Ann/720°C/NNNO | 1,12 | 2,44 | 0,26 | 1,11 | 2,65 | 0,25 | 0,47 | 0,92 | 0,43 | 0,25 | 0,40 | 0,40 | 1,20 |
| | 1,09 | 2,15 | 0,34 | | | | | | | | | | |

Tableau II-4

Paramètres Mössbauer en mm/s (δ : déplacement isomérique, ΔEQ éclatement quadrupolaire, L_{mh} largeurs à mi-hauteur) obtenus à la température ambiante 25°C. Série a1, a2 et a3 spectres ajustés sur la base de doublets ferreux sans contrainte sur L_{mh} . ad: échantillon traité par Redhammer (Lab. de Minéralogie de Salzburg). Série b spectres ajustés sur la base de trois doublets ferreux. δ est calibré par rapport au fer métal.

celle observée par Wones (1971) et Partin (1984) sur des annites de synthèse préparées dans les mêmes conditions et s'accorde avec les prédictions structurales de Hazen et Wones (1972, 1978).

1-2- Annite: 600°C, CCO

Un meilleur accord entre la spectre ajusté et le spectre expérimental est obtenu pour deux doublets ferreux ($\chi^2 = 1,40$, tab. II-4). La décomposition du sm de cet échantillon sur la base de trois doublets ferreux (fig. II-7, b₂) a donné $\chi^2 = 1,61$. Est-ce une raison suffisante pour rejeter le modèle à trois doublets ferreux?

Nous nous sommes pas en mesure de répondre. En revanche, il faut rappeler qu'un ajustement à deux doublets ayant même un χ^2 égal à l'unité peut ne correspondre à aucune réalité physique, χ^2 peut être affecté sérieusement par le bruit de fond (Ruby, 1973). Pour le moment, gardons en mémoire cette différence de situation par rapport aux cas précédents (720°C et 600°C, MW). On notera par contre dans ces conditions d'oxydo-réduction, que la teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ est légèrement supérieure à celle obtenue à 600° et MW. Plus intéressante est l'observation d'une inversion du taux d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques par Fe^{3+} . Le couche octaédrique est maintenant plus riche en Fe^{3+} (7,4%) que la couche tétraédrique (4,4%). Le rapport $M2_{\text{tot}}/M1 = 1,97$ est proche du rapport idéal (2) si nous maintenons les hypothèses que nous avons émises dans les cas précédents:

- une mise en ordre du $[\text{6}]\text{Fe}^{3+}$ dans le site M2,
- une mise en ordre de Fe^{2+} en site M1,
- l'équivalent en proportion atomique de $[\text{4}]\text{Fe}^{3+}$ est substitué par $[\text{6}]\text{Al}^{3+}$ dans la couche octaédrique.

1-3- Annite: 600°C, NNO

Nous rappelons que, dans ces conditions, la composition de départ a produit un assemblage polyphasé. Le mica est associé à de la sanidine et de la magnétite dont la proportion se situe autour de 5 à 6%. La magnétite a été éliminée par tri magnétique.

Le spectre comporte deux composantes ferreuses (fig. II-6, a₃), un doublet externe que nous attribuons à Fe^{2+} en site M1 et un doublet interne

| Surfaces des raies (%) | Fe ²⁺ _{M1} | Fe ²⁺ _{M2} | [6]Fe ³⁺ | [4]Fe ³⁺ | Fe ³⁺ _T | M2/M1 |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-------|
| <i>Echantillons:</i> | | | | | | |
| a1- Annite (MW)- 600°C | 34 | 55,4 | 4,3 | 6,3 | 10,6 | 1,62 |
| a2- Annite (CCO)- 600°C | 33,6 | 54,6 | 7,4 | 4,4 | 11,8 | 1,62 |
| a3- Annite (NNO)- 600°C | 35 | 51 | 8,6 | 5,4 | 14 | 1,45 |
| a4- Annite (MW)- 600°C | 29,1 | 60,1 | 5,5 | 5,3 | 10,8 | 2,06 |
| c- Annite (NNO)- 500°C | 34,1 | 52,9 | 7,6 | 5,4 | 13 | 1,55 |
| M2+M2' | | | | | | |
| b1- Annite (MW)- 600°C | 33,3 | 42,9 13,1 | 5,4 | 5,3 | 10,7 | 1,68 |
| b2- Annite (CCO)- 600°C | 33,5 | 42,5 11,6 | 7,9 | 4,5 | 12,4 | 1,61 |
| b3- Annite (NNO)- 600°C | 35,1 | 40,3 10 | 8,6 | 6 | 14,6 | 1,43 |

Tableau:II-5

Aires des composantes du sm de l'annite exprimées en fractions de la surface totale d'absorption, rapport des sites Fe²⁺_{M2}/Fe²⁺_{M1} et la teneur en Fe³⁺ calculés à partir des surfaces relatives.

a1, a2, a3 et c résultats du traitement des spectres ajustés sur la base de deux doublets ferreux.

b1, b2, b3 résultats du traitement des spectres ajustés sur la base de trois doublets ferreux.

a4 : résultats obtenus par Redhammer (Salzburg)

de surface légèrement supérieure, à Fe^{2+} en site M2. Les paramètres Mössbauer de l'ensemble des composantes (doublets ferriques compris) sont identiques à ceux observés aux cas précédents (tab. II-4). Ici encore, il faudra attendre l'application de l'infrarouge pour que nous puissions accéder à la composition octaédrique et par conséquent pouvoir proposer une explication physique à ce troisième doublet. Toutefois, on peut déjà à travers le rapport $\text{M2}_{\text{tot}}/\text{M1} = 1,85$, se rendre compte que la couche octaédrique est relativement riche en cations non raisonnants aluminium et/ou en sites vacants.

La teneur en Fe^{3+} est nettement plus élevée, nous avons enregistré une nette augmentation de la teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}} = 14\%$; la couche octaédrique est plus riche en Fe^{3+} que la couche tétraédrique, avec $[\text{6}]\text{Fe}^{3+} = 8,6\%$ et $[\text{4}]\text{Fe}^{3+} = 5,4\%$. Dans des conditions similaires de température, de $f\text{O}_2$ et à 2kbar, Redhammer et al. (1993) ont mesuré des teneurs en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ approximativement identiques (15 à 16%).

1-4- Discussion

Bien que la composition des couches octaédrique et tétraédriques de ces trois échantillons ne soit pas exactement la même, comme en témoignent les données des rayons X et les mesures Mössbauer, la comparaison des valeurs des paramètres Mössbauer, indépendamment du modèle de décomposition, ne montre pas de variations significatives. Le déplacement isomérique comme l'éclatement quadrupolaire se situent dans le domaine de valeurs habituellement observées dans l'annite et dans les biotites en général.

Quelque soit le modèle de décomposition, avec ou sans contrainte, avec deux ou trois doublets ferreux, deux résultats majeurs se dégagent de la comparaison des teneurs en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ mesurées:

- a- une augmentation de la teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ en fonction de $f\text{O}_2$.
- b- une adaptation de la structure, limitée, de l'annite face aux conditions de cristallisation, par une substitution croisée $[\text{6}]\text{Fe}^{3+} \Rightarrow [\text{4}]\text{Fe}^{3+}$.

a- Ce résultat n'est pas surprenant. L'augmentation de la teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ en fonction $f\text{O}_2$, à $f\text{H}_2\text{O}$ constante a déjà été suggérée dans les premières études expérimentales de Eugster et Wones (1962), Wones et Eugster (1965) et Wones (1963, b). D'autres études, Partin (1984), Rebbert

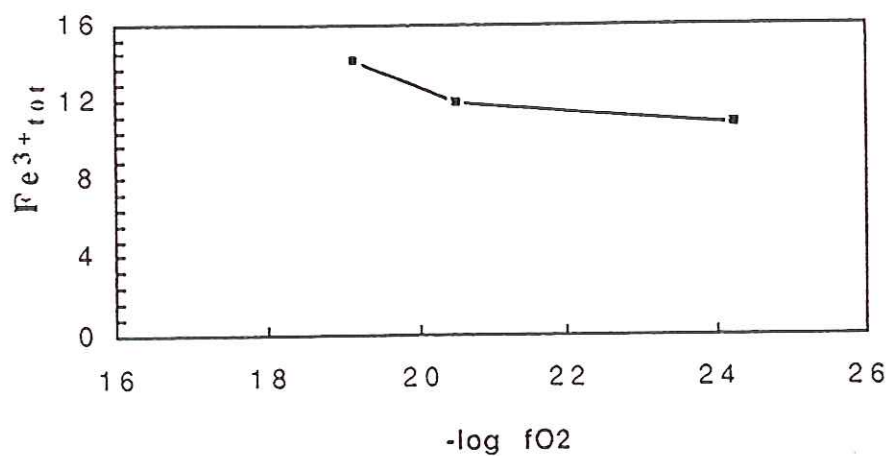


Figure II-8

Variations de la teneur en Fe^{3+} total (%) mesurée par Mössbauer dans l'annite en fonction de fO_2 .

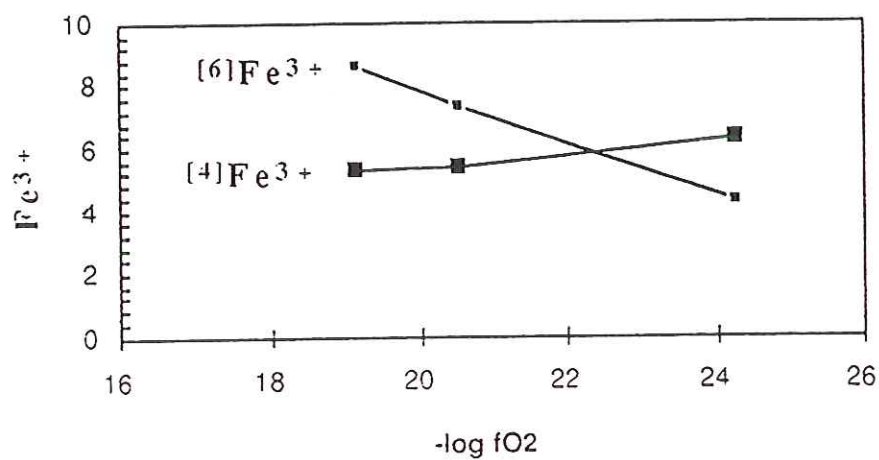


Figure II-9

Variation de la teneur en Fe^{3+} (%) mesurée par Mössbauer dans les couches tétraédriques et octaédrique des annites, en fonction de fO_2 .

(1986) et récemment Redhammer et al. (1993), par spectrométrie Mössbauer, ont confirmé cette corrélation entre fO_2 et la teneur en Fe^{3+} . Nos résultats marquent la même tendance (fig. II-8).

☛ b- La distribution intersites, tétraédriques et octaédriques, de Fe^{3+} , est plus surprenante. A basse fugacité d'oxygène (annite 600°C, MW), le partage de Fe^{3+} est en faveur des sites tétraédriques. En passant à CCO et NNO, à température constante, $T = 600^\circ C$, on observe une inversion de situation, avec une augmentation de la teneur en Fe^{3+} dans le feuillet octaédrique, et une diminution de la teneur en $[4]Fe^{3+}$ (fig. II-9).

Cette évolution (a et en partie b) est exactement celle décrite par Guidotti et Dyar (1991) dans une série de 52 échantillons naturels de biotites métamorphiques. Ces auteurs constatent sur trois séries de biotites ($Mg/Fe+Mg = 0,65-0,74$) issues de métapélites que:

- les biotites qui coexistent avec de l'ilménite et du graphite comptent 12% du Fe_{tot} sous forme de Fe^{3+} dont $8 \pm 3\%$ sous forme de $[4]Fe^{3+}$ et 4% de $[6]Fe^{3+}$,
- en présence de l'ilménite et de la magnétite, Fe^{3+} total mesuré est égal à $22 \pm 4\%$, alors que les biotites qui coexistent avec de l'hématite contiennent environ 46% de Fe^{3+} , avec dans les deux cas $8 \pm 4\%$ de $[4]Fe^{3+}$.

Si la nature des oxydes, facteur pétrologique, est déterminante dans le contrôle de la teneur en $[6]Fe^{3+}$, celle de la couche tétraédrique en est indépendante. Sur les trois séries de biotites, saturées en aluminium, la teneur en $[4]Fe^{3+}$ mesurée par sm est constante $8 \pm 3\%$, quelque soit la nature de la paragenèse. Guidotti et Dyar (1991) suggèrent un contrôle structural de la teneur en Fe^{3+} tétraédrique.

Mises à part les teneurs en Fe^{3+}_{tot} qui diffèrent en raison certainement de l'état de l'échantillon, des inclusions d'oxydes et du rapport $Mg/Mg+Fe$, les résultats que nous avons obtenus sur les annites de synthèses s'accordent avec les conclusions de Guidotti et Dyar (1991) concernant le rôle des facteurs pétrologiques et structuraux dans le contrôle de la teneur en Fe^{3+} et dans sa répartition. Quant à l'explication cristallogénétique, ne disposant pas de la composition quantitative de la couche octaédrique, nous nous limiterons à une discussion objective du modèle qu'ils proposent. Les

points à l'origine de notre désaccord sont au nombre de deux. Selon Guidotti et Dyar (1991):

- ①- quelles que soient les conditions d'oxydo-réduction, la teneur en $[4]Fe^{3+}$ est constante $8 \pm 3\%$;
- ②- il y a dans ces biotites autant de sites vacants dans la couche octaédrique que de $[4]Fe^{3+}$.

Au pôle idéal annite, la dimension de la couche tétraédrique est plus petite que celle de la couche octaédrique. La diminution de la rotation tétraédrique, jusqu'à $\alpha \approx 0^\circ$, n'est pas suffisante pour permettre l'adaptation dimensionnelle des couches, qui doit donc se réaliser par d'autres mécanismes. Hazen et Wones (1972, 1978) ont proposé la présence de 12% du fer total sous forme de $[6]Fe^{3+}$ ou de 7% de ce fer total sous forme de $[4]Fe^{3+}$, donnant une couche tétraédrique de composition $[4](Fe^{3+}_{0,21}Al_{0,79}Si_3)$. Dans les annites que nous avons décrites, les teneurs en $[6],[4]Fe^{3+}$ déduites des mesures Mössbauer, sont intermédiaires entre ces deux cas extrêmes. Le réajustement dimensionnel des couches octaédrique et tétraédriques et par conséquent les teneurs en $[6],[4]Fe^{3+}$ doivent varier de façon continue et complémentaire en fonction des conditions de cristallisation, nous ne pensons pas que la teneur en $[4]Fe^{3+}$ puisse rester constante quelles que soient les conditions de cristallisation des biotites.

Sur 31 échantillons de micas trioctaédriques ferriques (y compris les annites du Cap Ann), Dyar (1987) constate que 11 sont saturés en aluminium $(Si+Al) > 4$. La teneur en $[4]Fe^{3+}$ est indépendante du rapport $[4](Si/Al)$ et de la dimension du site alcalin ajoute-elle (fig. II-10 a, b). En revanche, la corrélation qu'elle propose entre la dimension moyenne des cations octaédriques et la teneur en $[4]Fe^{3+}$ se révèle positive pour des valeurs de rayon inférieures à $0,68 \text{ \AA}$ (fig. II-10 c). Ce sont des rayons ioniques typiques des cations de valence 3^+ ou 4^+ . Afin de conserver la neutralité électrique, Dyar (1987) suggère la présence de sites vacants dans la couche octaédrique. Or leur présence induit une augmentation de la dimension de la couche octaédrique (rayon ionique hypothétique des sites vacants égal à $0,80 \text{ \AA}$; Guggenheim, 1984) alors que celle de la couche tétraédrique est a priori inchangée. Pour réduire l'écart dimensionnel entre les deux couches, deux solutions peuvent être envisagées:

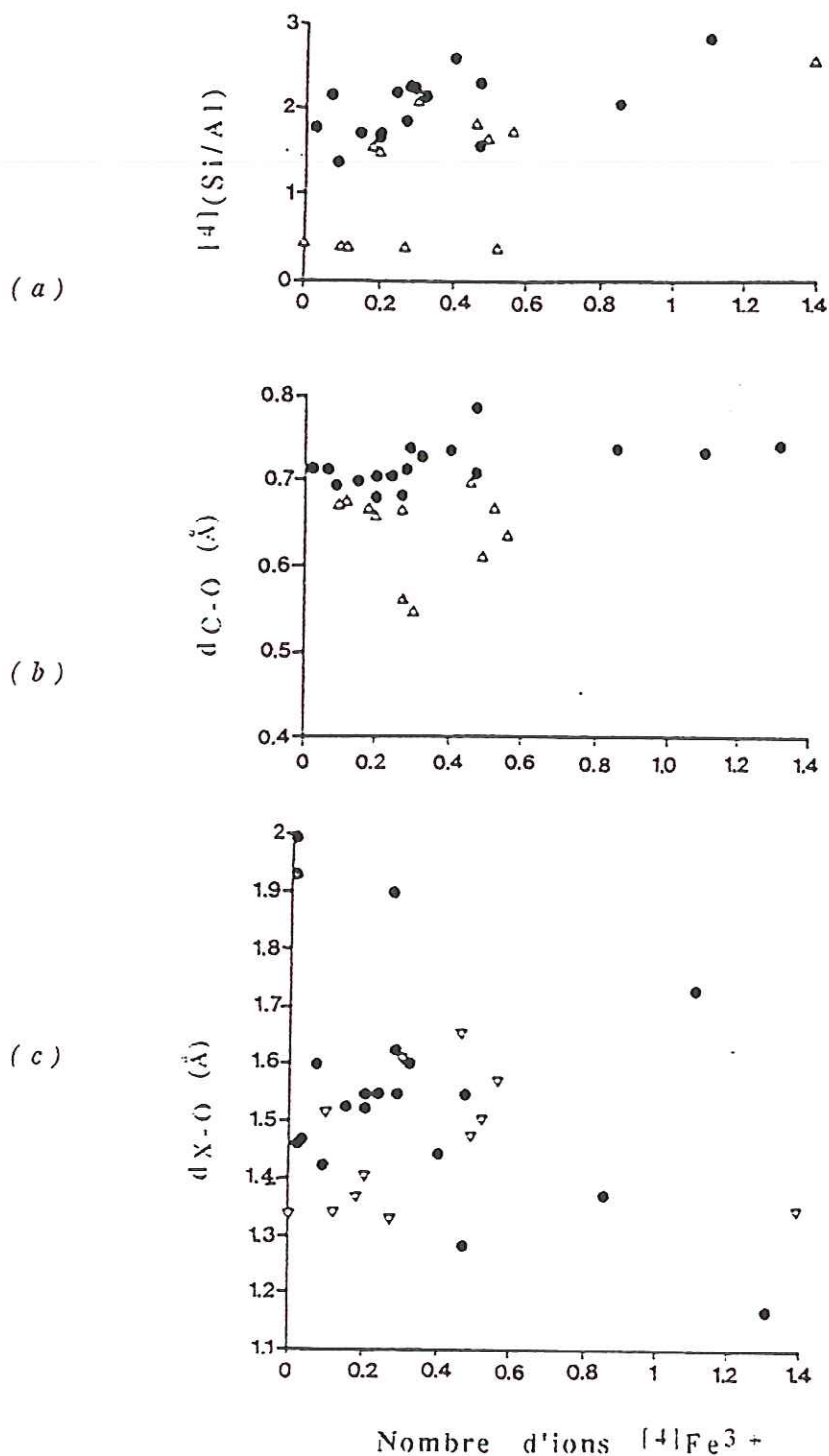


Figure II-10

Corrélations de la teneur en $[4]Fe^{3+}$ avec: a- Le rapport cationique $[4](Si/Al)$, b- La dimension moyenne des cations octaédriques d_{C-O} (Å) c- La dimension du site alcalin, d_{X-O} (Å), dans des micas trioctahédriques réalisées par Dyar (1987). Les cercles pleins représentent les échantillons saturés en aluminium, les triangles ceux à $Si + Al < 8$. La formule structurale est calculée sur la base de 22 oxygènes.

☛ Dyar (1987) propose le déplacement de l'aluminium tétraédrique (0,39 Å) et sa substitution par Fe^{3+} (0,49 Å) de manière à augmenter la dimension de la couche tétraédrique. Si tel est le cas, comment Guidotti et Dyar (1991) peuvent-ils imaginer que les taux de sites vacants et la teneur en $[\text{4}]\text{Fe}^{3+}$ soient égaux et constants alors que la teneur en $[\text{6}]\text{Fe}^{3+}$ passe de 4 à 8 et à 36% de Fe_{tot} dans les biotites des pélites, sachant que le rapport $\text{Mg}/\text{Fe}+\text{Mg}$ varie peu?

☛ Guidotti et Dyar (1991) proposent un ajustement des couches Oc et Te par la rotation tétraédrique. Cette solution est hypothétique d'une part. Elle est, d'autre part, peu probable du moins en ce qui concerne les annites car la géométrie du site alcalin, analysée par infrarouge lointain (voir ci-après), est insensible à ces variations chimiques locales.

Une dernière remarque peut s'inscrire dans cette discussion: elle concerne le ou les mécanismes d'oxydation des biotites. Jusqu'à présent, pour l'ensemble des pétrologistes, les biotites contiennent un certain taux de sites vacants que l'on situe entre 0,1 et 0,4%. Quant aux spectroscopistes Mössbauer des biotites, incontestablement le rapport des intensités des pics correspondants aux sites M2 et M1 permet de déduire le taux de remplissage de ces sites mais ne peut pas permettre de déterminer le mécanisme d'oxydation des biotites.

En première approximation, d'après les résultats de notre étude, il apparaît que l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} est accompagnée de la création de sites octaédriques vacants.

L'ajustement des spectres Mössbauer de l'annite (600°C et NNO) montre, selon le rapport des surfaces relatives de population $\text{Fe}^{2+}\text{-M2}/\text{Fe}^{2+}\text{-M1}$, à une mise en ordre de Fe^{2+} dans le site M1, de Fe^{3+} et des sites vacants en M2. La présence des sites vacants exclusivement dans le site M2 dans cet échantillon peut être contestée si l'on tient compte des travaux Hazen et Burnham (1973) et de Sanz et al. (1983). Est-ce un argument suffisant pour rejeter le modèle sans contrainte sur les largeurs à mi-hauteur des composantes du sm des biotites? Nous ne le pensons pas, car l'argumentation fondée sur le rapport des surfaces des sites comme le suggèrent Dyar (1987) et Rancourt et al. (1995) n'est pas suffisante pour déduire la population des sites.

1-5- Conclusion

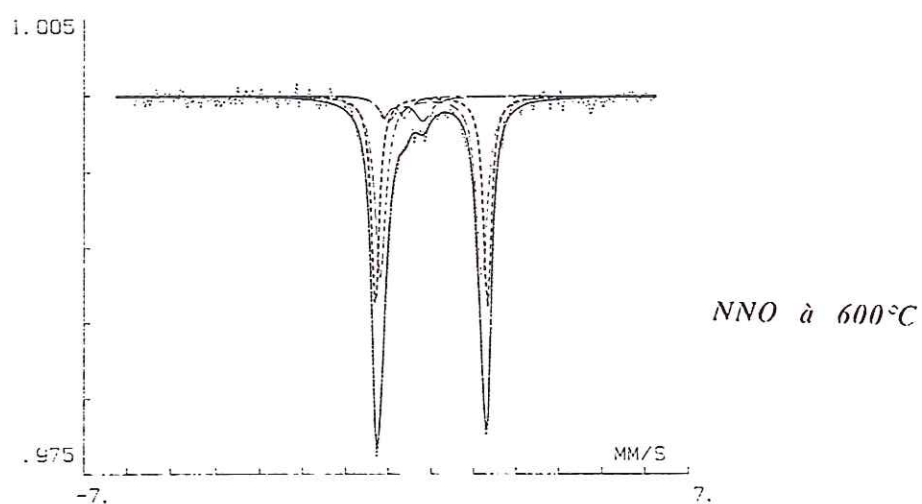
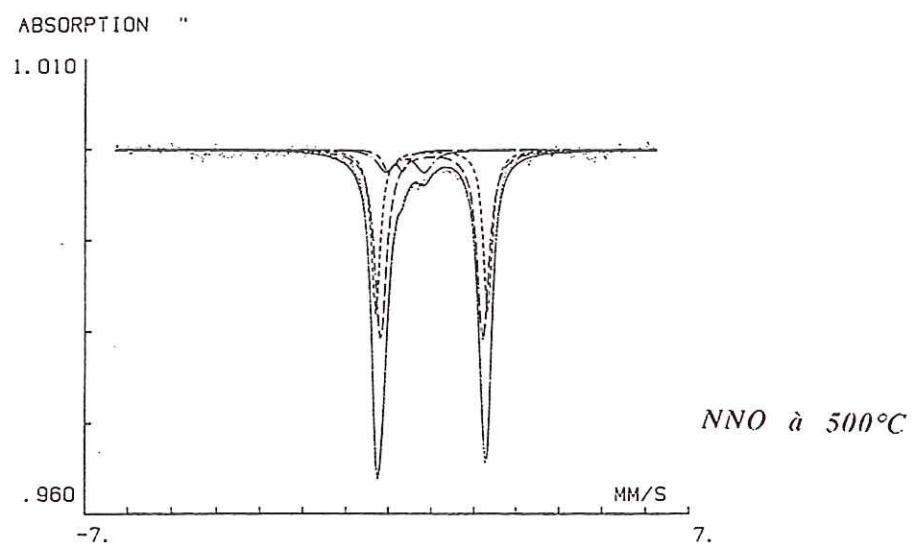
Il ressort de cette investigation que:

- 9 à 12% de Fe^{3+} sont nécessaires pour la stabilité de l'annite. A partir de 13 à 14% de Fe^{3+} , l'annite se déstabilise en mica ferrique et à caractère dioctaédrique;

- la teneur en Fe^{3+} est fixée par l'assemblage tampon, mais la répartition intersites de Fe^{3+} est régie par des considérations purement structurales.

- l'oxydation de l'annite en conditions hydrothermales s'accompagne de l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} et de la création de sites vacants octaédriques;

- l'ajustement des spectres Mössbauer de l'annite (600°C et NNO) a abouti, selon le rapport des surfaces relatives totale M2/M1, à une mise en ordre de Fe^{2+} dans le site M1, de Fe^{3+} et celle des lacunes octaédriques en M2.



*Spectres Mössbauer de l'annite obtenu avec l'assemblage tampon
NNO à 600°C et 500°C.*

1-2- Effet de fO_2 et de la température

4 échantillons ont fait l'objet des mesures Mössbauer

2-1- Annite 600°C, MW et 1kbar

2-2- Annite 720°C MW et 1kbar

2-3- Annite 600°C, NNO et 1kbar

2-4- Annite: 500°C, NNO

L'ajustement a été effectué sur la base de deux doublets ferreux et deux doublets de Fe^{3+} tétra- et hexacoordonné (tab. II-5). Les paramètres Mössbauer ne montrent pas de variations significatives, de même que la teneur en Fe^{3+} (13%) par rapport à celle de l'annite synthétisée à 600°C et avec NNO.

2-5- Discussion

Nous retrouvons les deux groupes que nous avons distingué par la diffraction des rayons X. Un premier groupe dont la teneur en Fe^{3+}_{tot} se situe entre 9 à 10% et un second groupe qui en compte 13 à 14%, chacun correspond à un assemblage tampon (tab. II-6). Dans le tableau. II-6, nous avons reporté également quelques résultats de mesures de la teneur en Fe^{3+} en fonction de la température sur des annites de synthèse effectuées par Redhammer et al. (1993). L'effet de la température sur la teneur en Fe^{3+}_{tot} paraît négligeable pour un même assemblage tampon. Nous avons noté le même phénomène sur des biotites métamorphiques dans l'étude de Guidotti et Dyar (1991).

Pour la majorité des pétrologistes, l'oxydation d'une partie du fer dans les biotites est compensée par une déprotonation (oxybiotite), le même mécanisme est appliqué aux amphiboles (oxyamphibole). Plus fO_2 est élevée plus ce mécanisme est supposé être fonctionnel dans les limites imposées par la stabilité de la phase. S'agit-il de ce même mécanisme d'oxydation dans le cas où la température augmente pour un même assemblage tampon de fO_2 à une pression totale constante?

Les teneurs en Fe^{3+}_{tot} laissent penser le contraire. Eugster et Wones (1962) pensent au contraire que c'est un argument en faveur de l'oxydation des biotites par déprotonation, car fH_2 varie peu quand la température

| Expériences | T°(C) | fO ₂ (bar) | Fe ³⁺ _{tot} | P _{tot} (kbar) |
|--|-------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | | | | |
| a1- Ann/MW | 720 | 10-19,9 | 9,10 | 1 |
| a2- Ann/MW | 600 | 10-24,5 | 10,7 | 1 |
| a3- Ann/NNO | 600 | 10-19,1 | 14,0 | 1 |
| a4- Ann/NNO | 500 | 10-22,8 | 13 | 1 |
| | | | | |
| b1- Ann/NNO | 500 | 10-22,3 | 15,9 | 5 |
| b2- Ann/NNO | 600 | 10-18,9 | 16,9 | 5 |
| b3- Ann/IQF | 450 | 10-32,8 | 11,5 | 4 |
| b4- Ann/IQF | 500 | 10-30,3 | 9,6 | 3 |
| b5- Ann/IQF | 550 | 10-27,9 | 10,3 | 4 |

Tableau:II-6

Teneurs de Fe³⁺ mesurées par spectrométrie Mössbauer sur des annites synthétisées dans différentes conditions de fO₂: série (a) cette étude; série (b) d'après Redhammer et al. (1993)

| Expériences | T°(C) | fH ₂ (bar) | Fe ²⁺ /Fe ²⁺ +Fe ³⁺ | %H ₂ O |
|--|-------|-----------------------|--|-------------------|
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | | | | |
| 6ACDE | 750 | 51,7 | 0,945 | 2,7 |
| 7BC | 669 | 51,7 | 0,940 | 2,7 |
| 13/22 | 549 | 51,7 | 0,950 | 2,8 |
| | | | | |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | | | | |
| 10/10 | 749 | 51,7 | 0,890 | 2,3 |
| 19/21 | 640 | 51,7 | 0,900 | 2,4 |

Tableau:II-7

Résultats des expériences de "recuit" de biotites ferreuses et ferro-alumineuses sous différentes conditions de fH₂ d'après Rebbert (1986). Le rapport Fe²⁺/Fe²⁺+Fe³⁺ a été déterminé par voie humide.

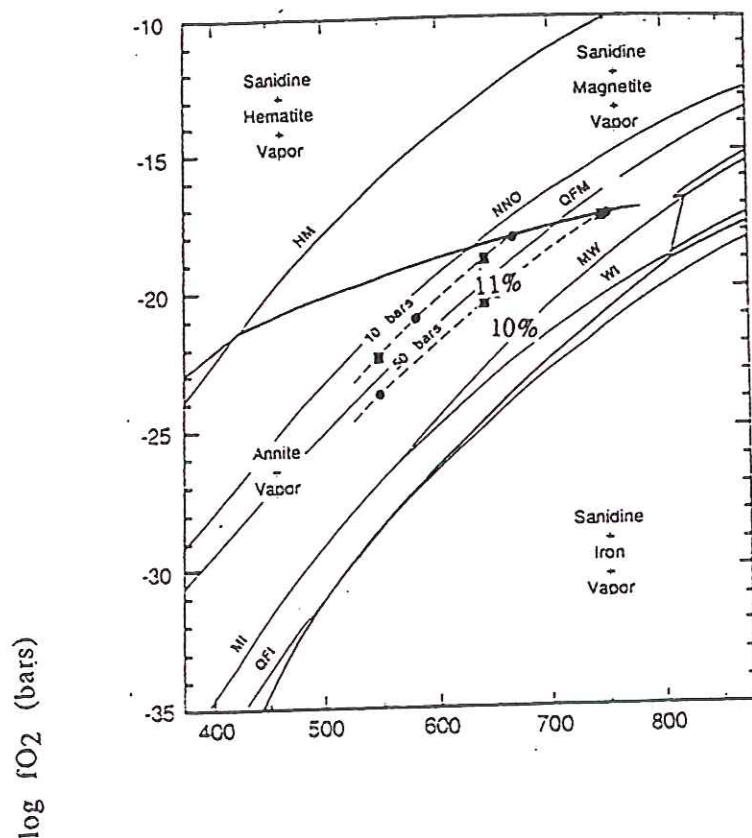
la température augmente pour un même assemblage tampon de fO_2 . Nous avons montré que cela est peu probable (voir fig. II-8) car fH_2 varie très significativement en fonction de la température.

En fait, dans le cas présent, le problème d'oxydation est davantage compliqué, car T et fO_2 varient simultanément. Bien que cela puisse paraître inutile quant à l'application aux biotites naturelles, l'idéal serait de pouvoir étudier l'effet de la température à fH_2 et pression constantes. Rebbert (1986), par la technique de la membrane de Shaw (1963), a pu réaliser cette expérience sur des biotites ferreuses (annite) et ferro-alumineuses (Fe-eastonite) de synthèse. Les résultats sont surprenants (tab. II-7) dans la mesure où la teneur en Fe^{3+}_{tot} s'avère indépendante de la température. Plus intéressant, la quantité d'eau correspondant aux groupements hydroxyles dans ces biotites reste constante. Dans le diagramme de stabilité de l'annite (Eugster et Wones, 1962), Rebbert a projeté les conditions de ces expériences en terme de fO_2 en fonction de T . Comme nous pouvons le remarquer sur les figures II-11a et b, les conditions comme les compositions définissent des contours presque parallèles aux courbes tampons (iso-teneur en Fe^{3+}). Toutes ces observations ont conduit Rebbert (1986) à suggérer un mécanisme d'oxydation des biotites, autre que celui généralement admis (oxybiotite):

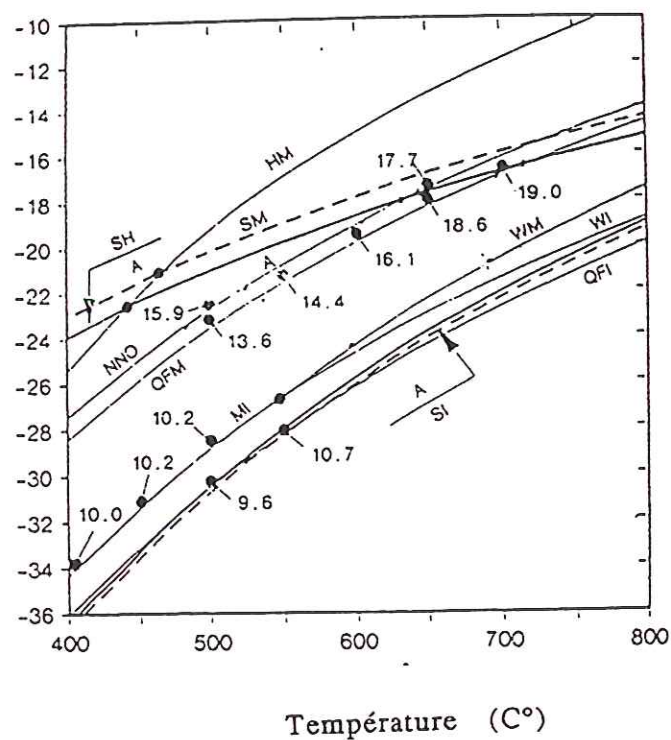


L'oxydation des biotites mettrait en jeu uniquement des oxygènes, de la même manière que dans les tampons solides. A basse fugacité d'oxygène, la structure anionique des biotites ferreuses serait initialement déficitaire en oxygène. Lorsque les conditions deviennent oxydantes la structure des biotites réagirait pour combler les sites anioniques vacants. L'auteur va plus loin pour consolider cette interprétation, elle a calculé l'enthalpie de la réaction d'oxydation de l'annite d'un atome de fer dans l'annite et de 0,5 atome de fer dans la Fe-eastonite. L'enthalpie de la réaction d'oxydation d'un atome de fer est approximativement du même ordre (61 kilojoules/atome) que celle de l'oxydation de la magnétite en hématite (41 kilojoules/atome).

Il faut admettre que le mécanisme que propose Rebbert (1986) est très important car des solides non stoechiométriques en oxygène ne sont pas rares (FeO_{-x} , TiO_{2-x} , SiO_{4-x}). Il serait intéressant de l'extrapoler à d'autres minéraux (hydroxylés ou non), voire d'autres structures oxygénées ou du moins chercher dans ce sens.



a -



b -

Figure II-11

Report des conditions des expériences et des teneurs en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ dans le domaine de stabilité de l'annite déterminé par Eugster et Wones (1962).
a- Rebbert 1986) b- Redhammer (1994).

Partant de l'équation Sack et al. (1980) et de Kilinc et al. (1983), Carmichael et Ghiorso (1986) ont déterminé le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ dans une série de verres de laves basiques à $f\text{O}_2$ constante, et pour trois températures au dessus du liquidus (1200, 1400 et 1600°C). La fraction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ calculée est constante et égale à celle calculée par voie chimique. Ce résultat ou cette propriété selon Carmichael et Ghiorso (1986) reflète l'équivalence de l'enthalpie de l'oxydation des liquides à celle de l'oxydation des tampons.

2-6- Conclusions

- la température à un effet minime sur la teneur en Fe^{3+} dans les micas ferreux, c'est l'assemblage tampon qui détermine cette teneur.

- l'oxydation des biotites, en conditions hydrothermales, est un phénomène complexe, qui ne peut se résumer à une simple déprotonation pour compenser la transformation $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ comme le supposent de nombreux auteurs

2- Compositions alumineuses $\text{Al} > 1$

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'effet de la substitution de l'aluminium indépendamment des conditions de synthèse. Quatre compositions ont fait l'objet des mesures Mössbauer, toutes, appartiennent au joint annite-sidérophyllite et ont été synthétisées dans les mêmes conditions: 720°C, MW et à 1kbar. Nous aborderons ensuite brièvement l'effet de $f\text{O}_2$ notamment vers la limite de solution solide ($x = 0,75$).

2-1- Substitution: $[4]\text{Si} + [6]\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow [4]\text{Al} + [6]\text{Al}$

Pour l'ensemble des compositions que nous avons étudié (tab. II-8) la décomposition des spectres Mössbauer a été effectuée sur la base de trois doublets ferreux (fig. II-12). L'attribution des trois doublets ferreux est identique à celle que nous avons proposée dans les annites tamponnées par l'assemblage tampon magnétite-wüstite. Un doublet externe que nous attribuons à Fe^{2+} en site M1 et deux doublets internes attribués à Fe^{2+} en sites M2 et M2'. Cette attribution impose une mise en ordre des cations trivalents

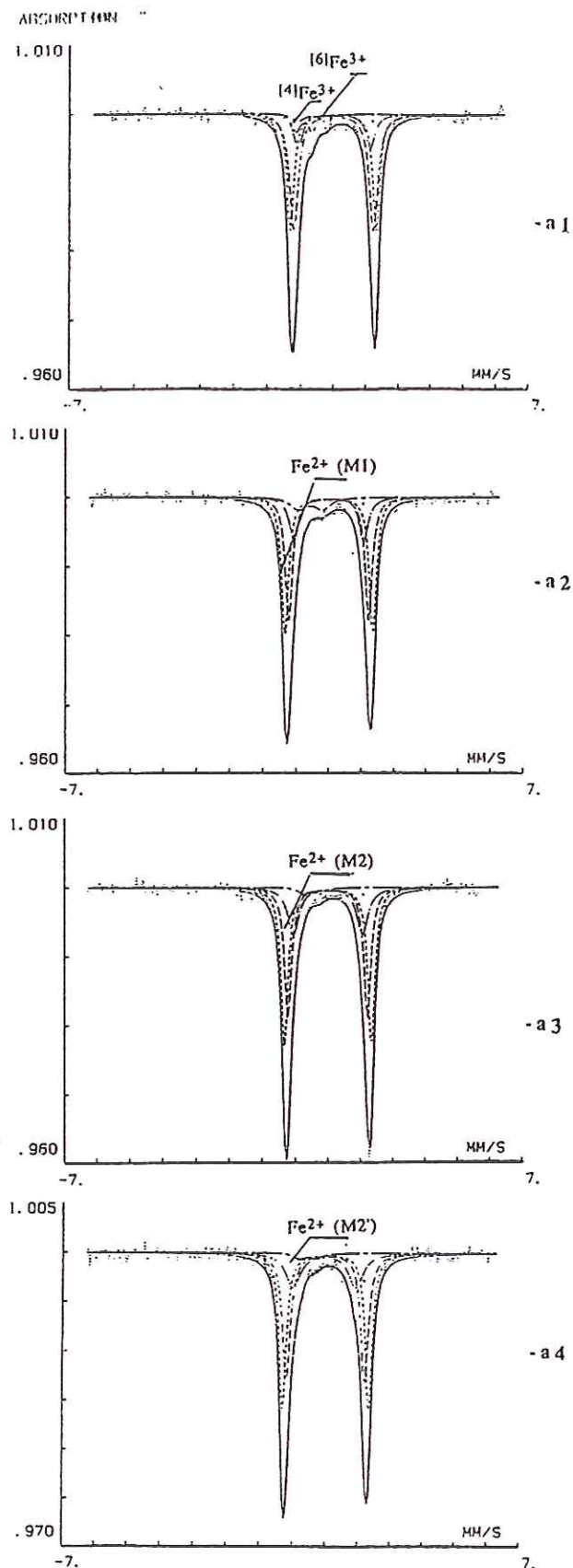


Figure II-12

Spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante (25°C) des micas alumineux (720°C. MW): a1- Annite, a2- composition intermédiaire (50% annite, 50% Fe-eastonite), a3- Fe-eastonite et a4- Es (50% Fe-eastonite, 50% sidérophyllite).

des cations trivalents dans les sites M2. Les rapports d'occupation M2/M1 (tab. II-9) suggèrent un feuillet riche en cations non raisonnants, l'aluminium, en accord avec la composition et les résultats de spectrométrie infrarouge (chapitre II, parag. III). L'ensemble de ces observations sont également en accord avec celles de Levillain (1981) mais diamétralement opposée à celles établies par Annersten (1975) qui a contraint les largeurs à mi-hauteur des doublets ferreux.

La substitution $[4]\text{Si} + [6]\text{Fe}^{2+} \Rightarrow [4]\text{Al} + [6]\text{Al}$ dans les biotites a un volume de mélange positive. elle induit une mise en ordre du Fe^{3+} et Al^{3+} dans la couche octaédrique (Hewitt et Wones, 1975). Cependant, pour les uns (Levillain, 1981; Otha et al., 1982; Farrow et Annersten, 1984) l'aluminium se fixe préférentiellement dans le site M2, alors que pour Annersten (1975) et Bancroft (1975), il est dans le site M1. En absence d'affinements de structure, il est difficile de trancher entre ces deux modèles, mais si une analogie devait exister entre la sidérophyllite et la preiswerkite KP4 (Oberti et al., 1994), il serait raisonnable de placer les petits cations Fe^{3+} et Al^{3+} dans le site M2.

Le spectre de l'échantillon annite 50% - Fe-eastonite 50% à été décomposé pour un et deux doublets ferriques $[4]\text{et}[6]\text{Fe}^{3+}$, une nette amélioration de χ^2 est obtenue pour un seul doublet de $[6]\text{Fe}^{3+}$. $[4]\text{Fe}^{3+}$ est le premier à être exclu de la structure du mica à mesure que le taux d'incorporation de la molécule de Al-Tschermak augmente. Une anti-corrélation existe entre Al_{tot} et $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$. La teneur en Fe^{3+} est de 9,10% au pôle annite et de 2,4 % dans Es (tab. II-9).

On remarque enfin, une variation notable des valeurs de l'éclatement quadrupolaire avec la teneur en aluminium total. Celle du déplacement isomérique semble peu significative.

2-2- Effet de $f\text{O}_2$ le long du joint annite-sidérophyllite

Trois compositions ont fait l'objet de cette investigation le long du joint annite-sidérophyllite (600°C, NNO et MW). Les compositions ainsi que les paramètres Mössbauer sont reportés dans le tableau II-8. Dans le cas de l'annite, le spectre a été décomposé sur la base de deux doublets ferreux, M1 et M2 et deux doublets ferriques $[4]\text{et}[6]\text{Fe}^{3+}$. Pour les compositions alumineuses, trois doublets ferreux M1, M2 et M2', et une seule composante ferrique $[6]\text{Fe}^{3+}$

| Surfaces des raies (%) | Fe^{2+}_{M1} | Fe^{2+}_{M2} | $[6]Fe^{3+}$ | $[4]Fe^{3+}$ | Fe^{3+}_T | M2/M1 |
|--|----------------|----------------|--------------|--------------|-------------|-------|
| <i>Echantillons:</i> | | | | | | |
| <i>Deux doublets Fe^{2+}</i> | | | | | | |
| b1- Ann/600°C/NNO | 35 | 51 | 8,6 | 5,4 | 14 | 1,45 |
| <i>- Trois doublets Fe^{2+}</i> | | | | | | |
| | | M2+M2' | | | | |
| a1- Ann/720°C/MW | 34,3 | 43,2 13,4 | 2,9 | 6,2 | 9,10 | 1,65 |
| a2- Ann-east/720°C/MW | 38,8 | 36,2 17,1 | 7,9 | - | 7,9 | 1,27 |
| a3- Fe-east/720°C/MW | 41,8 | 35,5 20,2 | 2,5 | - | 2,5 | 1,33 |
| a4- Fe-east-sid/720°C/MW | 41,6 | 38 18 | 2,4 | - | 2,4 | 1,34 |
| b2- Fe-east/600°C/NNO | 42,4 | 40,8 11,4 | 5,4 | - | 5,4 | 1,23 |
| b3- Fe-east-sid/600°C/NNO | 41,4 | 38,2 15,3 | 5,1 | - | 5,1 | 1,29 |

Tableau:II-9

Surfaces relatives des différentes composantes, teneur en Fe^{3+} totale et rapport d'occupation des sites M2 et M1 déduits de la surface totale d'absorption des micas étudiés.

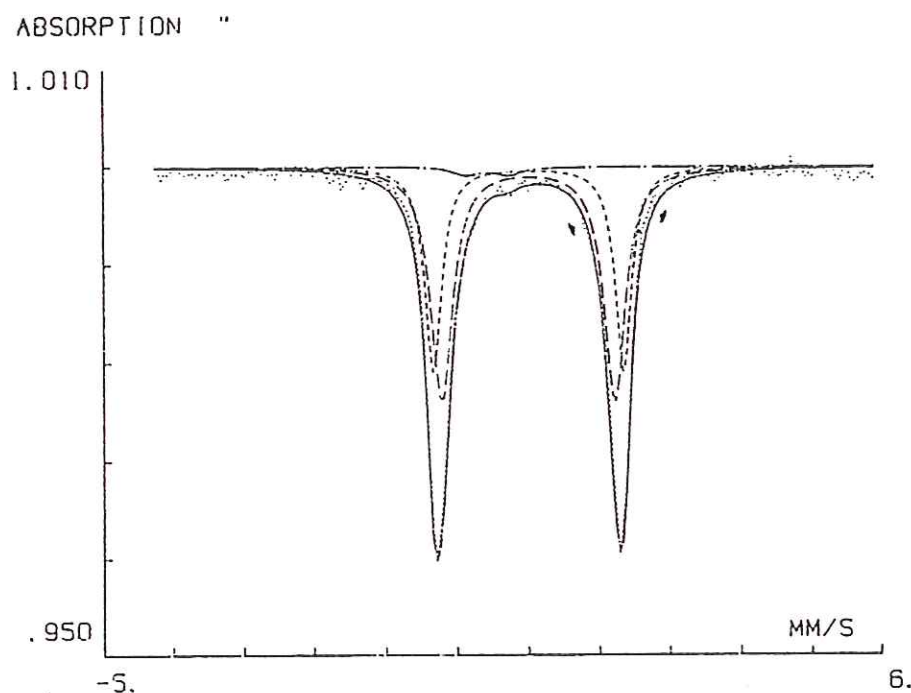


Figure II-13

Spectre Mössbauer de Fe-eastonite ajusté avec deux doublets ferreux. La flèche noire indique la déviation entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

ont été positionnés lors de l'ajustement des spectres de ces micas. La teneur en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium total, elle est en même temps plus importante que celle que nous avons obtenue dans la série tamponnée par l'assemblage MW (tab. II-9, fig. II-14). À la limite de la solution solide entre le pôle annite et la sidérophyllite (a_4 et b_3), la teneur en Fe^{3+} total est de 5.1% à 600°C avec NNO et de 2,4% à 720°C avec MW. Celle-ci est comparativement faible par rapport à celle proposée par Rutherford (1973) (10%), pour expliquer la limitation de la solubilité de l'aluminium dans l'annite.

2-3- Discussion.

La décomposition sur la base de deux doublets ferreux aboutit à une large déviation entre le spectre expérimental et le spectre calculé (fig. II-13). La présence d'un troisième doublet est impérative dans l'ajustement des sm et paraît étroitement liée à l'augmentation de l'aluminium octaédrique. Dans l'annite (600°C - 720°C, MW), la couche tétraédrique est plus riche en Fe^{3+} que la couche octaédrique, l'aluminium tétraédrique est déplacé vers la couche octaédrique selon le mécanisme:



Cette substitution intracristalline a été proposée par Redhammer et al. (1993) et Rancourt et al. (1994); elle sera confirmée par infrarouge.

La composante principale (V_{zz}) du tenseur GCE (gradient de champ électrique) dépend de deux contributions, un terme de valence (q_v) et un terme dit de réseau (q_r). Pour $[6]\text{Fe}^{2+}$, les deux contributions, de signes opposés, sont présentes avec $q_v > q_r$. Une forte charge autour du noyau raisonnant entraînerait théoriquement une diminution de ΔE_Q . Nous pensons que l'augmentation de la teneur en aluminium dans la couche octaédrique augmenterait la charge totale autour des noyaux résonnants et par conséquent diminuerait ΔE_Q , ce qui probablement à l'origine de ce troisième doublet. Dans des orthopyroxènes alumineux, Seifert (1983) a relevé le même phénomène: un élargissement de L_{mh} du doublet interne ferreux en fonction de l'augmentation de la teneur en aluminium. La charge moyenne autour des deux sites ferreux varie entre 10 et 13 charges positives dans le cas de l'annite, puis elle passe à 14 charges plus à mesure que la teneur en aluminium

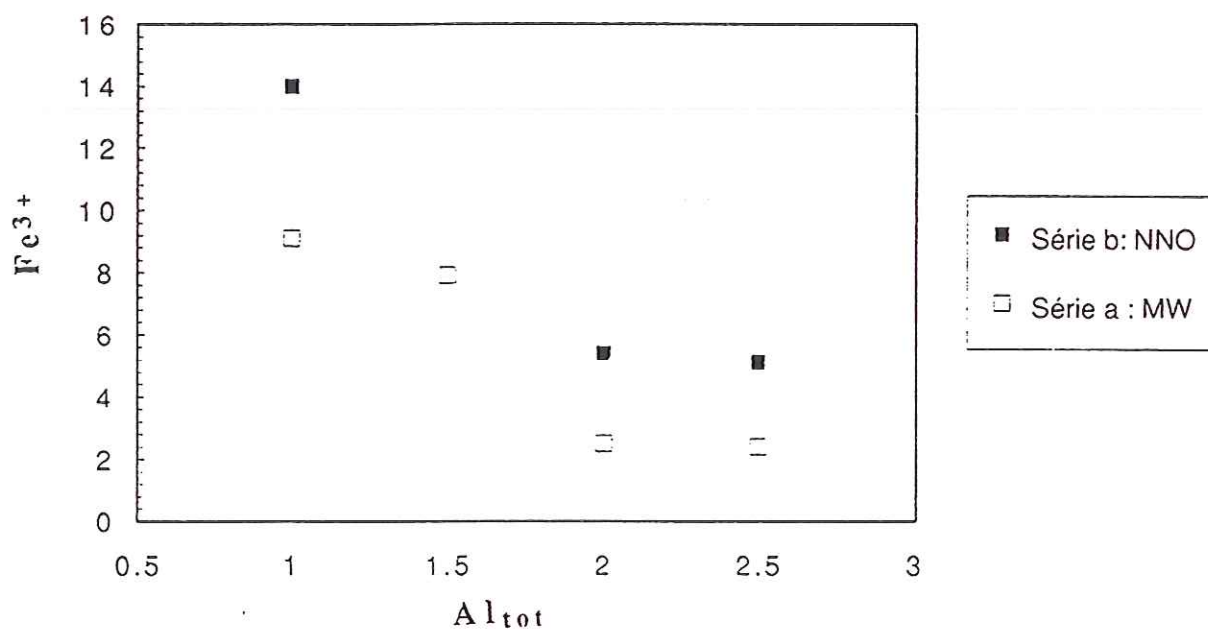


Figure II-14

Corrélation entre la teneur en Fe^{3+} (%) total déduite des mesures Mössbauer de la série annite-sidérophyllite synthétisée à 720°C, MW (a_1 , a_2 , a_3 et a_4) et 600°C, NNO (b_1 , b_2 et b_3), et la teneur en aluminium total.

augmente vers la sidérophylite. Par analogie avec la structure de la muscovite, il est probable que des répulsions électrostatiques $\text{Al}^{3+} \dots \text{Al}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Al}^{3+}$ induisent une distorsion des sites M2. Cette explication n'est pas celle que propose Mineeva (1978) qui pense que ce sont plutôt les associations cations R^{3+} et sites vacants (clusters), déprotonation et/ou la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ qui en seraient responsables de la diminution de ΔE_Q . Nous pensons que les sites vacants, comme Fe^{3+} , Al^{3+} ou la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ n'ont pas le même effet sur ΔE_Q du $[6]\text{Fe}^{2+}$. L'ajustement des sm des annites (600 et 500°C, NNO) qui sont a priori plus riches en Fe^{3+} et en sites vacants n'a pas nécessité l'introduction d'un troisième doublet ferreux, alors que la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ (chapitre III) a induit un élargissement beaucoup plus important que la substitution de type Tschermak.

Dans le cas de $[6]\text{Fe}^{3+}$, ΔE_Q dépend essentiellement de q_r . Mineeva (1978) a calculé les composantes du tenseur GCE pour une biotite en adoptant le modèle des charges ponctuelles. $\Delta\text{E}_\text{Q} = 0,83$ mm/s calculé est proche de la valeur expérimentale $\Delta\text{E}_\text{Q} = 0,72$ mm/s. En comparant les paramètres Mössbauer de $[6]\text{Fe}^{3+}$ le long du joint annite-sidérophylite, nous constatons que ΔE_Q est 0,75 mm/s pour la composition la plus riche en fer et de 0,54 mm/s vers la sidérophylite. Selon Mineeva (1978) un excès de charges positives dans les couches octaédrique et/ou tétraédriques de rapport $\text{Al}/\text{Si} > 1/3$ entraînerait une diminution de q_r pouvant atteindre 10%. Nous ne pouvons pas contester cette explication, mais toutefois il faut souligner que le paramètre géométrique peut être également à l'origine de cette diminution. Farrow (1987 b) a relevé une diminution similaire ΔE_Q en fonction de la rotation tétraédrique dans des micas à charge constante des deux couches octaédriques et tétraédriques.

Le long du joint annite-sidérophylite, la teneur en Fe^{3+} diminue à mesure que celle de l'aluminium augmente vers la sidérophylite. $[4]\text{Fe}^{3+}$ est le premier à être déplacé. Cette observation est importante car elle constitue un argument supplémentaire pour considérer que la présence de $[4]\text{Fe}^{3+}$ obéit à une contrainte structurale dans l'annite. Vers la limite de la solution solide annite-sidérophylite pour $x = 0,75$, la teneur en Fe^{3+} est de 5,1% en présence de l'assemblage tampon NNO et de 2,4 % en présence de MW. Ces valeurs confirment en partie l'hypothèse de Rutherford (1973), car la teneur en Fe^{3+} n'atteint pas 10% comme il le suggère. C'est la présence simultanée des sites vacants et de Fe^{3+} qui serait à l'origine de cette limitation de solution solide.

2-4 Conclusions

- La limitation de la solution solide annite-sidérophyllite dépend de la teneur en Fe^{3+} mais également du taux des sites vacants octaédriques. Les deux varient en fonction des conditions d'oxydo-réduction.

- La substitution de type Tschermak induit une mise en ordre dans le feuillet octaédrique, de Fe^{2+} dans le site en M1 et des petits cations Fe^{3+} et Al^{3+} dans les sites M2.

- Il est certain que la substitution de l'aluminium dans la couche octaédrique est à l'origine de l'existence du troisième doublet ferreux. En conséquence, il est contradictoire d'ajuster le spectre Mössbauer de l'annite notamment celle synthétisée à 720°C, MW sur la base de deux doublets ferreux.

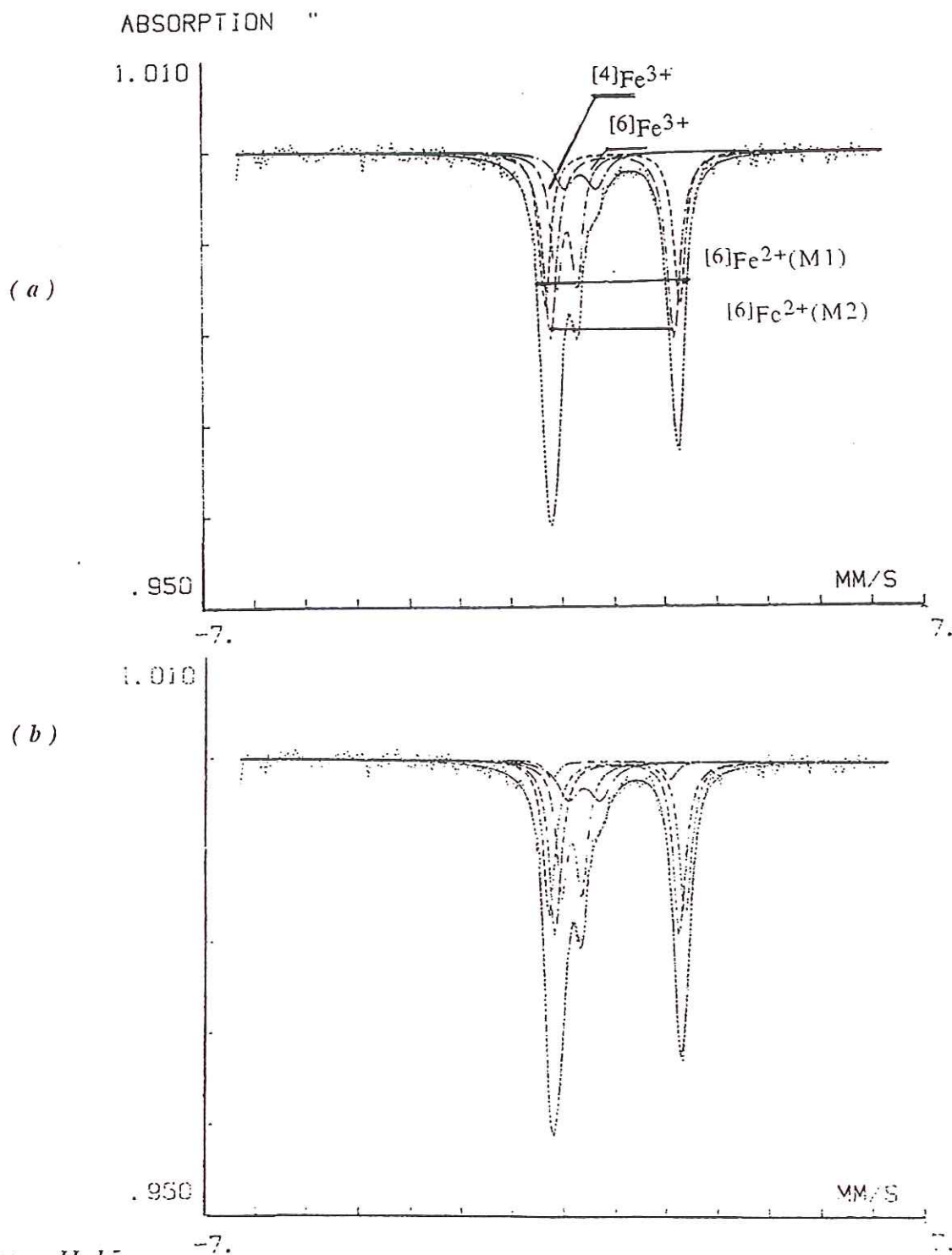


Figure II-15

Spectres Mössbauer du micas hypoalumineux (E6) enregistrés à la température ambiante (25°C). Les spectres ont été ajustés sur la base de deux doublets (a) et trois doublets ferreux (b).

3- Dans le domaine hypoalumineux: $Al \leq 1$

Quatre compositions ont fait l'objet des mesures Mössbauer (fig. II-16). Les deux premiers échantillons appartiennent au joint PT-MTF, alors que les deux autres, s'inscrivent dans le domaine ternaire: annite, pôle théorique et MTF (mica tétrasilicique ferreux). Le but est de vérifier la validité des hypothèses que nous avons émises sur la nature de la composition de ces micas.

3-1-Joint PH-MTF: $Al_{tot} = 0$

Deux doublets ferreux ont été positionnés lors de l'ajustement du spectre Mössbauer de ces micas (fig. II-15). Les valeurs ΔE_Q sont légèrement inférieures à celles obtenues dans l'annite. L'attribution des doublets ferreux est identique à celle que nous avons adoptée dans le cas de l'annite (NNO). Vers le domaine des vitesses nulles, deux autres doublets ont été introduits. Un doublet dont les paramètres sont typiques de Fe^{3+} tétracoordonné (Annersten, 1971) et un second doublet que nous avons attribué à $[6]Fe^{3+}$. Les rapports des surfaces relatives des doublets dûs aux sites M1 et M2 (tab. II-10) suggèrent une distribution désordonnée de Fe^{2+} et des sites vacants dans la couche octaédrique.

3-2- Domaine ternaire (Annite, PH et MTF): $0 < Al_{tot} < 1$

Nous avons décomposé les spectres des deux échantillons sur la base de deux et trois doublets ferreux. L'ajustement sur la base de trois doublets a donné des valeurs de χ^2 comparativement meilleures ($\chi^2 = 1,02$ et $0,99$) contre ($\chi^2 = 0,95$ et $0,93$). Les valeurs des pm des doublets ferriques $[6]et[4]Fe^{3+}$ sont peu affectées par le modèle adopté dans l'ajustement des sm. De même que ci-dessus, les rapports des surfaces M2/M1 suggèrent que la distribution de Fe^{2+} , et celle des sites vacants, est aléatoire dans la couche octaédrique.

3-3- Discussion

Deux hypothèses ont été émises pour expliquer l'existence de ce petit domaine de mica hypoalumineux. La première suggère la présence du Fe^{2+} dans la couche tétraédrique, cette hypothèse n'est pas improbable car du $[4]Fe^{2+}$ a été identifié par spectrométrie Mössbauer dans d'autres silicates comme la staurotide et dans les spinelles.

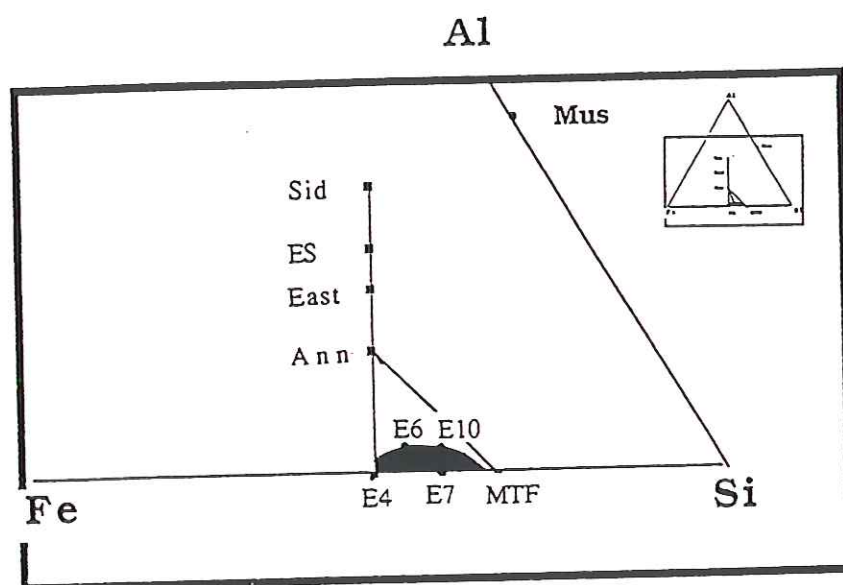


Figure II-16

Représentation dans un diagramme triangulaire ($Fe^{2+}-Al^{3+}-Si^{4+}$) de l'étendue de solution solide des micas hypoalumineux à 600°C, NNO et 1kbar. (Nachit, 1986)

| Surfaces des raies (%) | Fe^{2+}_{M1} | Fe^{2+}_{M2} | $[6]Fe^{3+}$ | $[4]Fe^{3+}$ | Fe^{3+}_T | M2/M1 |
|---|----------------|----------------|--------------|--------------|-------------|-------|
| <u>Echantillons:</u> | | | | | | |
| <u>a- Deux doublets Fe^{2+}</u> | | | | | | |
| E4/600°C/NNO | 29,1 | 37,8 | 5,5 | 27,6 | 33,1 | 1,29 |
| E7/600°C/NNO | 31 | 31,3 | 12,5 | 25,2 | 37,7 | 1,00 |
| E6/600°C/NNO | 28 | 39,5 | 10 | 22,5 | 32,5 | 1,41 |
| E10/600°C/NNO | 28 | 38,3 | 9,5 | 24,2 | 33,5 | 1,36 |
| <u>b- trois doublets Fe^{2+}</u> | | | | | | |
| | M2+M2' | | | | | |
| | 29,3 | 33 | 11,5 | 22,6 | 34,1 | 1,24 |
| E6/600°C/NNO | | 3,5 | | | | |
| | 28 | 33,2 | 9,6 | 24 | 33,6 | 1,36 |
| E10/600°C/NNO | | 5,1 | | | | |

Tableau: II-10

Aires des composantes du sm des micas hypoalumineux exprimées en fractions % de la surface totale des pics d'absorption; rapport des sites Fe^{2+} -M2/M1 et teneur en Fe^{3+}_{tot} calculée à partir des surfaces relatives.

| Sites | Fe ²⁺ (M2) | | | | Fe ²⁺ (M1) | | | | Fe ³⁺ (Oct) | | | | Fe ³⁺ (Tet) | | | | Chi-2 |
|----------------------|-----------------------|-------------|-----------------|----------|-----------------------|-----------------|----------|-------------|------------------------|----------|-------------|-----------------|------------------------|-------------|-----------------|----------|-------|
| | δ | ΔEQ | L _{mh} | δ | ΔEQ | L _{mh} | δ | ΔEQ | L _{mh} | δ | ΔEQ | L _{mh} | δ | ΔEQ | L _{mh} | χ^2 | |
| Paramètres Mössbauer | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Echantillons: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a1- E4/600°C/NNO | 1,11 | 2,39 | 0,34 | 1,12 | 2,59 | 0,27 | 0,47 | 0,74 | 0,42 | 0,22 | 0,38 | 0,29 | | | | 1,01 | |
| a2- E7/600°C/NNO | 1,11 | 2,41 | 0,33 | 1,11 | 2,60 | 0,27 | 0,46 | 0,75 | 0,42 | 0,22 | 0,41 | 0,28 | | | | 0,90 | |
| a3- E6/600°C/NNO | 1,11 | 2,42 | 0,31 | 1,12 | 2,64 | 0,26 | 0,49 | 0,61 | 0,44 | 0,23 | 0,40 | 0,27 | | | | 0,95 | |
| a4- E10/600°C/NNO | 1,11 | 2,39 | 0,26 | 1,12 | 2,63 | 0,30 | 0,49 | 0,71 | 0,46 | 0,22 | 0,40 | 0,29 | | | | 0,93 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>M2 + M2'</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| b1- E6/600°C/NNO | 1,11 | 2,43 | 0,28 | 1,12 | 2,65 | 0,28 | 0,36 | 0,70 | 0,49 | 0,22 | 0,41 | 0,29 | | | | 1,02 | |
| | 1,09 | 2,22 | 0,28 | | | | | | | | | | | | | | |
| b2- E10/600°C/NNO | 1,11 | 2,46 | 0,28 | 1,12 | 2,64 | 0,28 | 0,41 | 0,61 | 0,46 | 0,22 | 0,41 | 0,29 | | | | 0,99 | |
| | 1,01 | 2,16 | 0,26 | | | | | | | | | | | | | | |

Tableau II-11

Paramètres Mössbauer en mm/s (δ : déplacement isomérique, ΔEQ éclatement quadrupolaire, L_{mh} Largeur à mi-hauteur) obtenus à la température ambiante 25°C des spectres Mössbauer des micas hypoalumineux, La série a représenté les résultats des ajustements sur la base de deux doublets ferreux, Le spectre des échantillons E7 et E10 ont été ajustés également sur la base de trois doublets: série b,,

La deuxième propose la présence du Fe^{3+} en site tétraédrique, cette hypothèse ne devrait pas être exclue en raison des conditions assez oxydantes de la synthèse.

D'après les mesures, c'est la deuxième hypothèse qui est partiellement vérifiée, car Fe^{3+} occupe les deux couches, tétraédrique et octaédrique. La substitution de Fe^{3+} dans la couche tétraédrique est de toute évidence liée à une contrainte structurale, car la couche octaédrique est très riche en sites vacants.

Lors de l'ajustement des sm des micas pauvres en aluminium (E6 et E10), nous avons fait remarquer que l'introduction d'un troisième doublet ferreux améliorerait légèrement le paramètre statistique χ^2 . Mais, considérant l'intensité de ce troisième doublet ferreux par rapport à celles des deux autres, il semble que sa signification soit peu probable d'autant que ces micas sont riches en Fe^{3+} et en sites vacants.

III-SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge a contribué pour une large part à la connaissance de la cristallogénie des micas et des phyllosilicates en général. C'est une technique qui permet d'accéder à la fois à des informations chimiques (compositions qualitatives et dans certains cas quantitatives) et structurales (coordination, déformation des polyèdres, ordre et désordre). Les biotites (s.l.) furent parmi les premiers micas à être analysés par infrarouge [Vedder (1964), Wilkins (1967), Farmer et al. (1972), Tateyama et al. (1977), Robert (1976, 1981), Velde (1978), Levillain et Maurel (1980, a, b), Schroeder (1990), etc.]. Le présent travail s'inscrit dans cette large investigation sur des biotites de synthèse de composition ferreuse et ferro-alumineuse.

Il s'agit dans une première partie, de contribuer à cet effort continu d'identification et d'attribution des bandes du spectre des micas et des biotites particulièrement, pour ensuite, dans une seconde partie, répondre aux divers problèmes cristallogéniques que nous avons évoqués à travers l'effet de fO_2 -T et de la composition. Deux domaines de compositions:

- domaine alumineux,
- domaine hypoalumineux,

et trois domaines de fréquences* sont analysés:

- domaine des vibrations de valence des groupements OH ($3800-3200\text{ cm}^{-1}$),
- domaine de vibration du réseau silicaté ($1200-500\text{ cm}^{-1}$),
- domaine des vibrations d'élongation des liaisons cation compensateur-oxygènes ($200-50\text{ cm}^{-1}$), dans l'espace interfoliaire.

A- Attributions des bandes

Nous avons adopté la nomenclature de Vedder (1964), qui distingue dans le domaine d'élongation des groupements hydroxyles trois types de bandes:

Bandes N: Bandes normales, elles sont dues aux vibrations de valence des groupements OH associés à trois cations divalents. Ces OH sont perpendiculaires à (001).

Bandes I: I signifie impureté, elles sont dues à OH associés à deux cations divalents et un cation trivalent. Ces OH sont légèrement inclinés par rapport à (001). Leur fréquence est en général inférieure à celle des bandes N.

* les atomes de la liaison OH sont animés d'un mouvement régi par une loi sinusoïdale de fréquence: $\nu = 1/2\pi\sqrt{k/\mu}$. Cette fréquence est très élevée, aussi préfère-t-on en spectroscopie utiliser le nombre d'ondes σ . Dans le langage courant le nombre d'ondes est appelé abusivement fréquence.

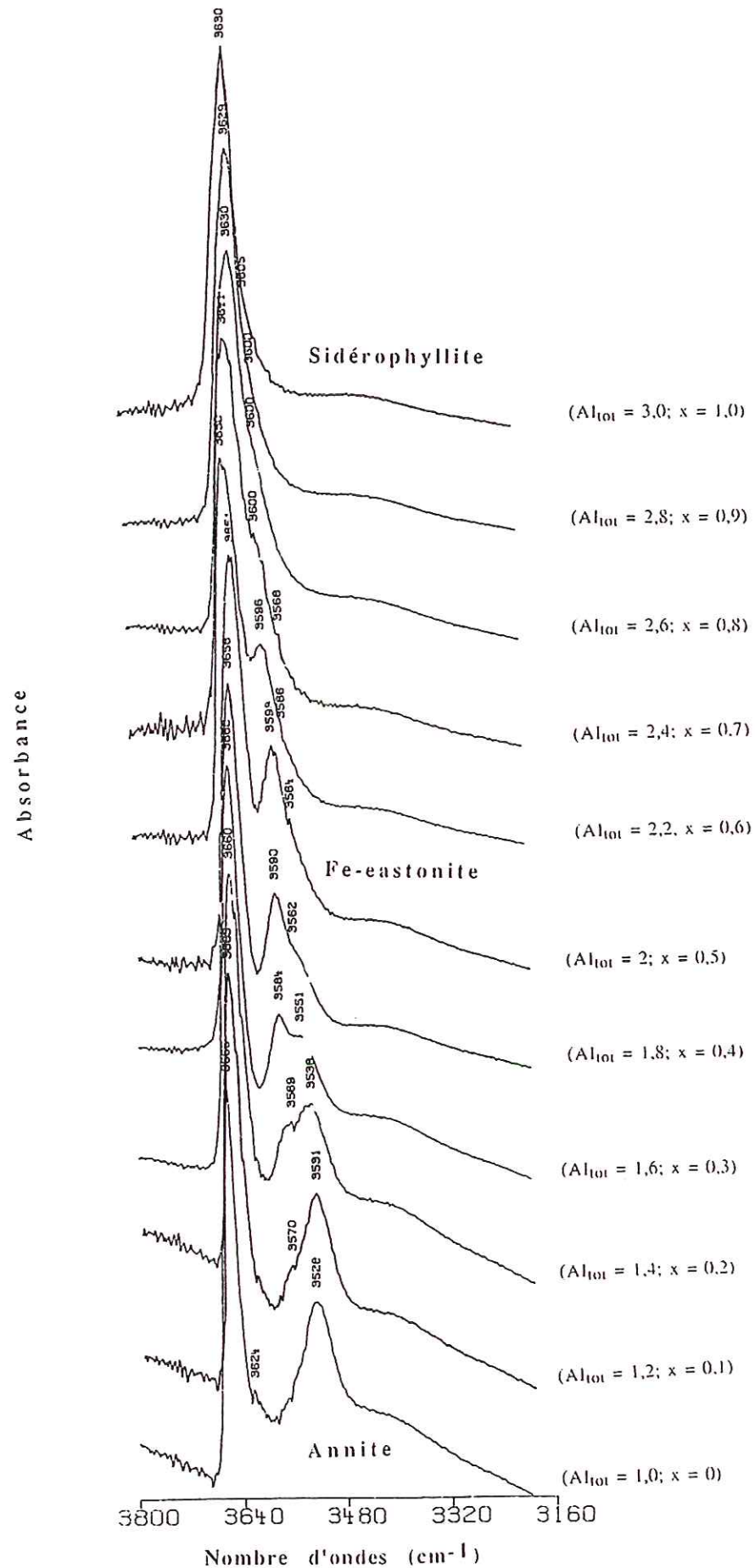


Figure II-17
Spectres infrarouge dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint annite-sidérophyllite (600 C. NNO).

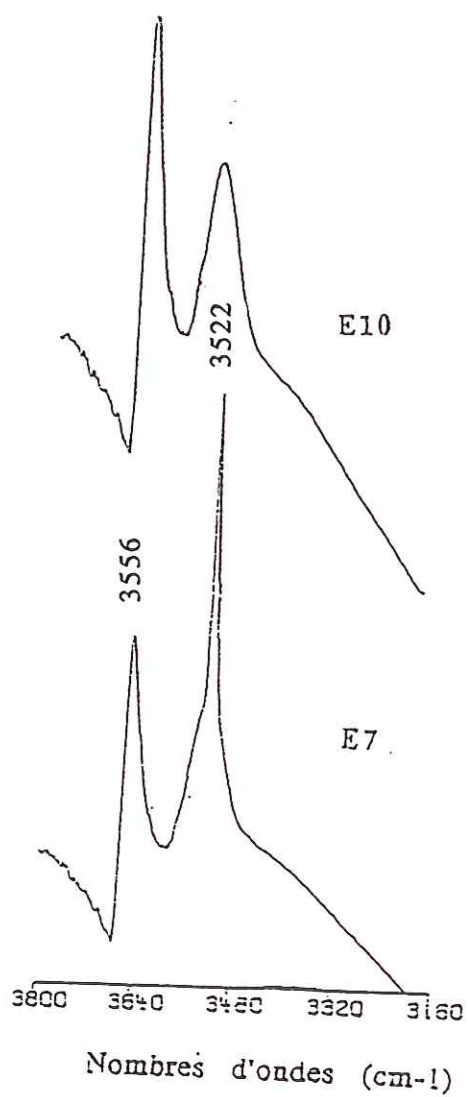


Figure: 11-18

Spectres infrarouge des micas de compositions hypoalumineuses (E7 et E10) dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles (3800-3200 cm⁻¹).

Bandes V.

Elles sont de basses fréquences, les OH correspondants sont approximativement dans le plan du clivage (001). Ils sont associés à deux cations et à un site vacant.

1-Domaine de fréquences (3800-3200 cm⁻¹)

1-1- Joint annite-sidérophyllite (Al_{tot} ≥ 1)

- Bandes N.(fig. II-17)

Elle est unique et intense, elle est observée au pôle annite à 3665 cm⁻¹. Wilkins (1967) et Farmer (1974) attribuent cette bande à des OH associés à trois cations Fe²⁺. Vers la sidérophyllite, elle apparaît sous forme d'un épaulement à $\nu_{OH-N} = 3650 \text{ cm}^{-1}$.

-Bandes I

Au pôle annite (Al_{tot} = 1), nous en avons identifié deux. La première est de faible intensité, elle se situe à $\nu_{OH-Ia} = 3624 \text{ cm}^{-1}$, nous l'attribuons à des (OH-Fe²⁺+Fe²⁺+Fe³⁺). Cette bande diminue de fréquence puis disparaît vers (Al_{tot} > 1,2) en faveur de la seconde qui est observée à $\nu_{OH-Ib} = 3650 \text{ cm}^{-1}$. Celle-ci semble être déjà présente au pôle annite. Levillain et Maurel (1980) ne l'ont identifiée qu'à partir de (Al_{tot} = 2). Redhammer et al. (1993) ont attribué la première bande à des OH adjacents à des sites octaédriques vacants (OH-Fe²⁺+Fe²⁺+□)

-Bandes V

Elles se situent dans le domaine (3600-3520 cm⁻¹). Nous avons identifié également deux bandes. Au pôle annite, la plus intense se situe vers 3528 cm⁻¹. Elle est large et semble être constituée par deux composantes, elle est classiquement attribuée à des (OH-Fe³⁺+Fe³⁺+□). La seconde est comparativement de faible intensité, elle est située vers 3575 cm⁻¹. Cette bande a été attribuée par Rancourt et al. (1994) à des OH associés Fe²⁺+Fe²⁺+Al³⁺ alors que Levillain et Maurel (1980, a) l'ont attribuée à des OH-Fe²⁺+Al³⁺+Al³⁺. Un environnement à huit charges est rare dans les micas. Jusqu'à présent, un seul cas a été rapporté par Robert (1973), dans une phlogopite titanifère

(OH-MgMgTi). Vers la sidérophyllite, la bande à 3575 cm^{-1} augmente de fréquence et d'intensité aux dépens de la bande à 3528 cm^{-1} qui semble disparaître au pôle sidérophyllite. Nous attribuons la bande à 3675 cm^{-1} à des OH associés à $\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}\square$.

1-2- Micas hypoalumineux: $\text{Al}_{\text{tot}} < 1$

Bande I (fig. II-18)

$\nu_{\text{OH}} = 3650\text{ cm}^{-1}$ est intermédiaire entre $\nu_{\text{OH-N}}$ et $\nu_{\text{OH-Ia}}$, l'état d'oxydation de ces échantillons et l'absence d'aluminium dans la composition de départ permettent d'attribuer cette bande à des $\text{OH-Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$.

Bande V

Elle est positionnée à 3522 cm^{-1} , plus intéressant elle est deux fois plus intense que la bande I. Robert et al. (1993) ont constaté le même phénomène dans le mica tétrasilicique magnésien (MTM). Le coefficient d'absorption des groupements hydroxyles qui génèrent les bandes V est approximativement deux fois supérieur à celui des hydroxyles correspondant aux bandes I (Rouxhet, 1970; Rousseaux et al., 1972). Nous attribuons cette bande à des $\text{OH-Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\square$.

Dans le tableau II-12, sont reportées les fréquences et les attributions correspondantes dans le domaine d'élongation des groupements hydroxyles ($3800\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) concernant des biotites naturelles (s.l.) et de synthèse. Mise à part, la bande N qui est attribuée unanimement à des $\text{OH-Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$, on s'aperçoit que toutes les autres attributions sont sujettes à controverses. Afin de consolider celles que nous avons adoptées, nous avons fait appel au modèle de charge établi par Robert et Kodama (1988) sur des micas du système $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Le principe consiste à corréler ν_{OH} et la teneur en aluminium total ($[\text{6}] \text{Al} + [\text{4}] \text{Al}$) du mica (fig. II-19).

Quatre groupements de fréquences se distinguent dans le diagramme $\nu_{\text{OH-Al}_{\text{tot}}}$ (fig. II-20). Les coordonnées réelles de chaque point se retrouvent dans la relation:

$$\nu = 1/2\pi c \sqrt{k/\mu}$$

μ étant la masse réduite du groupement OH, k la constante de liaison OH et c la vitesse de la lumière. Dans le cas précis des micas, la quantité k dépend de : la

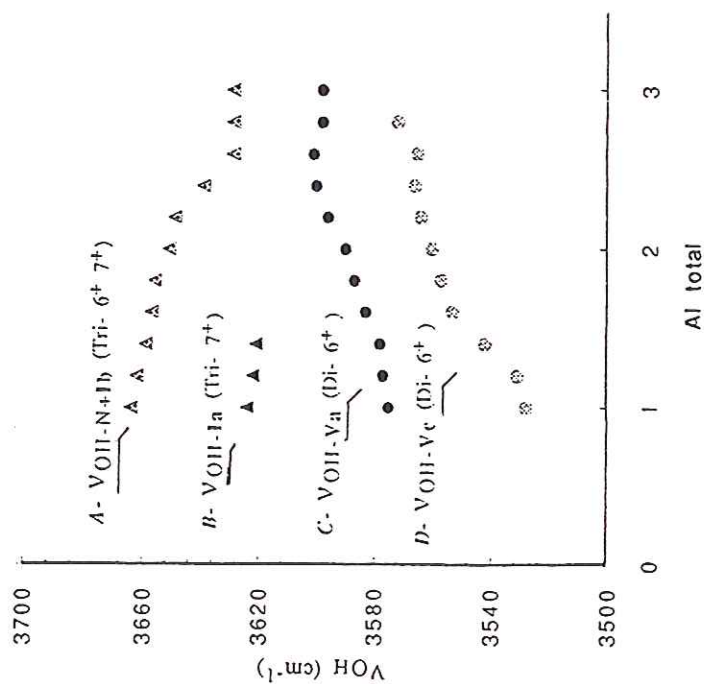


Figure II-20

Évolution des bandes N+Ib (A), Ia (B) et des bandes V (C et D) en fonction de la teneur globale en aluminium ($[4]Al + [6]Al$) le long du joint annite-sidérophylite et dans les micas hypoalumineux (E7 et E10).

Tri 6⁺ ou 7⁺: représentent les OH associés à des environnements triocatédrriques à $3Fe^{2+}$ ou $2Fe^{2+}(Fe, Al)^{3+}$ par opposition aux OH adjacents à des environnements dioctatédrriques (Di à 5⁺ ou 6⁺).

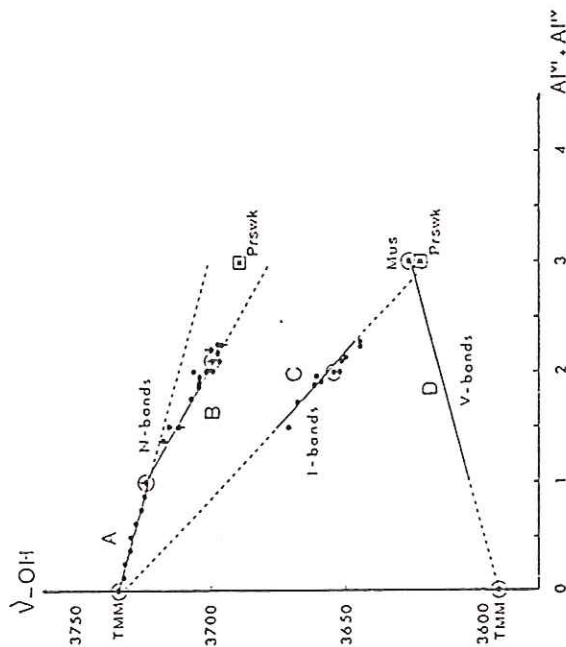


Figure II-19

Évolution des bandes N, I et des bandes V en fonction de la teneur globale en aluminium dans des micas triocatédrriques et dioctatédrriques magnésiens en fonction de l'aluminium total, d'après Robert et Kodama (1988).

charge des cations octaédriques et tétraédriques, de la géométrie du site alcalin, de la nature et du rayon ionique du cation compensateur et de l'orientation du groupement hydroxyle. Selon le type d'environnement octaédrique associé au groupement OH, nous pouvons, conformément aux attributions établies ci-dessus, distinguer vers les hautes fréquences les OH associés aux environnements trioctaédriques (Tri-6⁺ ou 7⁺, nomenclature Robert et al., 1989) de ceux qui sont adjacents à des sites vacants (Di-5⁺ ou 6⁺) vers les basses fréquences.

Groupement A (fig. II-20)

La bande N (Tri-6⁺) et la bande Ib (Tri-7⁺) sont vraisemblablement superposées. C'est la bande N qui prédomine dans l'intervalle de composition $1 < Al_{tot} < 2$. ν_{OH} diminue à mesure que le mica s'enrichit en aluminium, la pente devient plus forte à partir de la composition Fe-eastonite. Nous proposons, pour expliquer cette rupture de pente, la prédominance de la bande Ib par rapport à la bande N. Vers la sidérophyllite ($Al_{tot} = 2,5$), $\nu_{OH-(N+I)}$ marquent une seconde rupture de pente qui traduit la limite de la solution solide entre l'annite et la sidérophyllite.

Groupement B (fig. II-20)

Bien que le nombre de points soit faible, ν_{OH-Ia} (Tri-7⁺) marquent une légère diminution dont la pente est similaire à celle de $\nu_{OH-(N+Ib)}$.

Groupement C (fig. II-20)

Il trace l'évolution de la fréquence d'élongation des groupements OH associés à $Fe^{3+}Al^{3+}\square$ (Di-6⁺). Contrairement aux OH associés aux environnements octaédriques "saturés" (trioctaédriques), ν_{OH-V} augmente progressivement avec la teneur en aluminium total. La rupture de pente se produit vers la limite de la solubilité de l'aluminium dans l'annite.

Groupement D (fig. II-20)

Il nous a permis de suivre l'évolution de ν_{OH-V} (OH- $Fe^{3+}Fe^{3+}\square$). Cette bande augmente également de fréquence à mesure que la composition du mica se dirige vers la sidérophyllite. Toutefois, nous avons constaté une discontinuité vers la composition ($1,4 < Al_{tot} < 1,6$) qui se traduit par un

changement de pente. Cette discontinuité semble le résultat: soit du remplacement de la bande ($\text{OH-Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\square$) par une autre bande qui serait ($\text{OH-Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}\square$), soit de la présence d'une seconde bande qui existerait déjà au pôle annite et qui ne fait que croître ($\text{OH-Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\square$). Nous verrons ultérieurement que les deux hypothèses sont réalistes.

Hormis les quelques particularités que nous avons soulignées, l'ensemble de ces évolutions ont été décrites par Robert et Kodama (1988) (fig. II-19). Ce qui constitue un argument supplémentaire mais non suffisant pour appuyer formellement les attributions adoptées. Afin de vérifier celles-ci et l'ensemble des hypothèses concernant la présence ou l'absence d'une telle ou telle bande, nous avons procédé à la décomposition des spectres.

1-3- Résultats de décomposition des spectres IR dans le domaine (3800-3200 cm^{-1}) et interprétation de l'évolution des bandes en fonction de la composition

Bande N (fig. II-21)

Elle est observée à 3666 cm^{-1} au pôle annite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 1$), elle est anormalement peu intense en raison de l'état d'oxydation des micas dont la composition se situe entre ($1 < \text{Al} < 1,2$). La largeur à mi-hauteur est de 7 cm^{-1} dans les compositions riches en fer et deux fois plus grande vers la sidérophyllite: 13 cm^{-1} . Entre le pôle annite et la Fe-eastonite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2$, fig. II-22), $\nu_{\text{OH-N}}$ chute de 7 cm^{-1} , et de 12 cm^{-1} entre les compositions Fe-eastonite et sidérophyllite. Cela se traduit par une rupture de pente vers ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2$). Un tel déplacement de fréquence en fonction de la teneur en aluminium est classiquement interprété comme le résultat de l'interaction entre le groupement OH et les oxygènes basaux (O1 et O2). En effet, quand les groupements OH sont associés à des environnements trioctaédriques, ils sont pratiquement perpendiculaires au plan du clivage (001). Dans le cas d'une annite idéale ($\alpha \approx 1^\circ$), ils pointent au centre d'un hexagone presque régulier d'oxygènes (O1 et O2). Lorsque la composition du mica se déplace vers la sidérophyllite, la géométrie du site alcalin se distorde par suite des changements des dimensions des couches octaédriques et tétraédriques. Il en résulte ainsi, un rapprochement des OH et les oxygènes basaux d'une part, et la création de liaisons hydrogène faibles $\text{OH} \cdots \text{O}_{\text{basaux}}$ d'autre part.

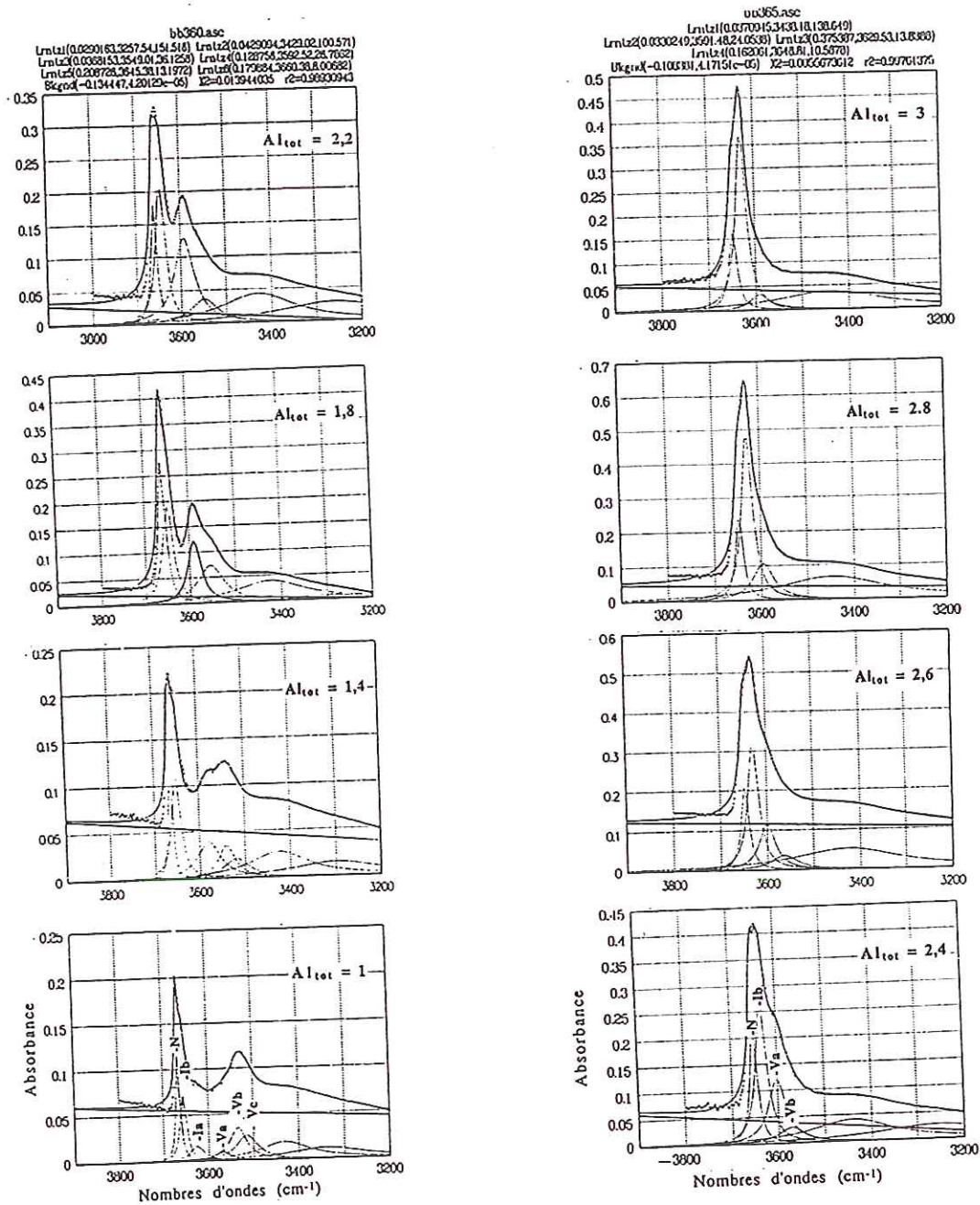


Figure II-21

Spectres infrarouges obtenus dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles le long du joint annite-sidérophyllite (600°C, NNO).. La décomposition des spectres est faite sur la base de Lorentziennes. A noter la déviation entre la spectre expérimental et le spectre calculé à la base des bandes N, due au phénomène dit de Christiansen (1884).

La substitution de l'aluminium dans les couches tétraédriques réduit le bilan de charges sur les oxygènes basaux, ces derniers reçoivent $2 \times 1/12 + 2 \times 4/4$ charges des cations voisins, soit 2,17 u.v. (unité de valence) pour une couche siliceuse (ex: MTM) et 1,92 u.v. lorsque Si est remplacé par Al. L'équilibre de charge sur les oxygènes est favorisé par l'interaction entre le proton du groupement hydroxyle et les O_{basaux} . Cette situation affaiblit la constante de la liaison OH ce qui est à l'origine de la diminution de $\nu_{\text{OH-N}}$ entre l'annite et la sidérophyllite.

Au-delà de la Fe-eastonite, nous avons souligné que la chute de fréquence est deux fois plus importante. Robert et Kodama (1988) décrivent le même phénomène entre le pôle MTM et l'eastonite. La rupture de pente se produit dans ce cas vers la phlogopite. Selon Robert (1981), ce phénomène, plus l'élargissement de la bande N, sont le résultat de la variation de composition de la couche tétraédrique de plus en plus hétérogène à mesure que la teneur en aluminium augmente. La composition des anneaux de six tétraèdres n'est plus unique mais passe de Si_6 à $\text{Si}_6 + \text{Si}_5\text{Al}$, puis vers la sidérophyllite à $\text{Si}_5\text{Al} + \text{Si}_4\text{Al}_2$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_2 + \text{Si}_3\text{Al}_3$.

Bandes I

La décomposition des spectres a permis de distinguer la bande N de la bande I_b . Pour une même composition (ex: annite $\text{Al}_{\text{tot}} = 1$), $\nu_{\text{OH-N}} < \nu_{\text{OH-Ib}} < \nu_{\text{OH-Ia}}$.



L'inclinaison du groupement OH par rapport à c^* (6° selon Vedder, 1964) est insuffisante pour expliquer l'écart de fréquence $\nu_{\text{OH-N}} - \nu_{\text{OH-Ia}} = 39 \text{ cm}^{-1}$. L'application du modèle de charges ponctuelles par Vedder (1964), prévoit une chute de fréquence de 34 cm^{-1} lorsqu'un cation $[6]\text{M}^{2+}$ est remplacé par un cation $[6]\text{M}^{3+}$. Ce résultat est valable lorsque $[6]\text{Fe}^{2+}$ est remplacé par $[6]\text{Fe}^{3+}$, mais ne s'applique plus quand $[6]\text{Fe}^{2+}$ est remplacé par $[6]\text{Al}^{3+}$, puisque $\nu_{\text{OH-N}} - \nu_{\text{OH-Ib}} = 15 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas des éléments de transition, (Co, Ni, Fe), intervient un autre paramètre dans la fréquence de vibration du groupement OH. Il s'agit du caractère électro négatif des ions associés aux groupements hydroxyles. Plus un atome est électro négatif ($\chi_{\text{Mg}} = 1,23$; $\chi_{\text{Fe}} = 1,64$, d'après les

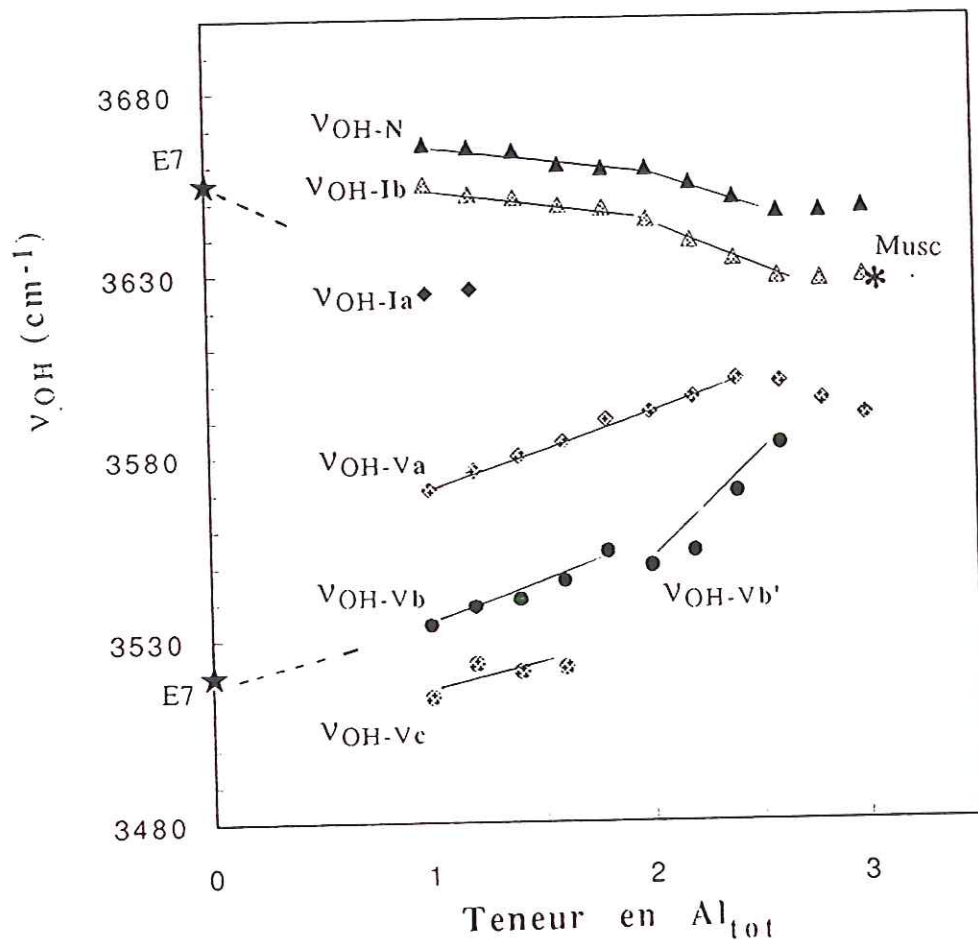


Figure II-22

Évolution de la fréquence des bandes N, I et V en fonction de la teneur en aluminium total après décomposition des spectre infrarouges. * Musc et E7 Mica hypoalumineux ($Al_{tot} = 0$).

$VOH-N$ (Tri $6^+ = Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$); $VOH-Ib$ (Tri $7^+ = Fe^{2+}Fe^{2+}Al^{3+}$)

$VOH-Ia$ (Tri $7^+ = Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}$); $VOH-Va$ (Di $6^+ = Fe^{3+}Al^{3+}$)

$VOH-Vb$ (Di $6^+ = Fe^{3+}Fe^{2+}$); $VOH-Vb'$ (Di $6^+ = Fe^{2+}Al^{3+}$)

$VOH-Vc$ (Di $6^+ = Fe^{3+}Fe^{3+}$)

de Allred et Rochow, 1958), plus la charge partielle sur l'oxygène O4 du groupement OH est faible, d'où des fréquences de vibrations plus basses. Plusieurs auteurs ont observé ce phénomène, dont Velde (1979, 1983), Robert (1981). Si l'on raisonne en terme d'électronégativité de chacun des ions autour des groupements OH, on constate que χ est insuffisante pour appuyer les attributions adoptées, car $^*\chi_{\text{Int-3Fe}} = 1,64 < \chi_{\text{Int-2Fe-Al}} = 1,50$ alors que $\nu_{\text{OH-N}} > \nu_{\text{OH-Ib}}$. A moins de ne comparer que des cations de valences égales tel que Fe^{2+} et Mg^{2+} , ou Fe^{3+} et Al^{3+} , il est difficile d'utiliser seule la propriété d'électronégativité pour distinguer les différentes composantes des spectres des micas étudiés.

Le long du joint annite-sidérophyllite, $\nu_{\text{OH-Ib}}$ suit la même évolution que $\nu_{\text{OH-N}}$ (fig. II-22). On assiste à une chute de fréquence avec une double rupture de pente vers la composition Fe-eastonite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2$), et à la limite de la solution solide annite-sidérophyllite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2,5$). Les mêmes causes engendrent les mêmes effets. Cette règle n'est que partiellement vérifiée dans ce cas précis, car la pente est deux fois plus forte pour $\nu_{\text{OH-Ib}}$. Nous ne nous sommes pas en mesure d'expliquer ce comportement, car jusqu'à présent nous ne disposons pas de données sur l'effet du cation alcalin sur $\nu_{\text{OH-Ib}}$.

Bandes V

Le report des différentes composantes du domaine (3600-3500 cm^{-1}), dans le diagramme (ν_{OH} , Al_{tot} , fig. II-22), a permis de distinguer quatre bandes de type V. Dans l'ordre décroissant d'électronégativité:

| Al_{tot} | bande | fréquence (cm^{-1}) | *électronégativité |
|--------------------------|--|--------------------------------|--------------------|
| 1 | Va: OH- $\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}\square$ | 3575 | + |
| 2 | Vb': OH- $\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}\square$ | 3580 | \pm |
| 1 | Vb: OH- $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\square$ | 3545 | \pm |
| 1 | Vc: OH- $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\square$ | 3528 | - |

* χ_{Int} : Electronégativité intermédiaire définie comme la moyenne géométrique des électronégativités des atomes constitutifs de la molécule.

$$\chi_{\text{Int}} = [x\chi_y^m z\chi_p]^1/n+m+p \text{ (Saderson et al., 1983)}$$

n , m et p étant la charge des atomes, x , y et z représentent les nombres d'atomes.

**N.B: Partant de la définition de l'électronégativité, et conformément aux attributions précédentes, on suppose que Fe^{3+} est plus électronégatif que Fe^{2+} , en raison de sa valence, il doit avoir plus tendance à attirer les électrons dans une liaison que Fe^{2+} .*

Cette séquence est différente de celle proposée par Vedder (1964). Les attributions que propose cet auteur sont fondées sur la corrélation entre ν_{OH} et la charge des cations octaédriques adjacents au groupement OH. Or, nous venons de voir que le critère de charge était insuffisant pour expliquer l'écart de fréquence entre des bandes dues à des groupements hydroxyles ayant la même charge cationique globale adjacente. Il est donc difficile de se référer aux travaux de Vedder (1964) et Vedder et Wilkins (1969) pour étayer les attributions des vibrations de valence des OH.

Hormis le critère d'électronégativité, nous avons usé également de l'effet de la composition et de l'état d'oxydation des micas pour argumenter l'ensemble des attributions proposées ci-dessus.

Bande V_a

Au pôle annite $\nu_{OH-V_a} = 3575 \text{ cm}^{-1}$, Vedder (1964) propose une fréquence très proche, 3650 cm^{-1} , pour des groupements $OH-M^{3+}M^{3+}\square$ (où $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}$). Nous ne pouvions pas attribuer cette bande à des $OH-Al^{3+}Al^{3+}\square$, car celle-ci apparaît à une fréquence plus élevée 3628 cm^{-1} (ex: muscovite), ni à des $OH-Fe^{3+}Fe^{3+}\square$, car $\nu_{OH-Fe^{3+}Fe^{3+}\square}$ apparaît à une fréquence beaucoup plus basse. Nous attribuons cette bande à des vibrations OH associés à un environnement mixte $Fe^{3+}Al^{3+}\square$, car cette bande est sensible à la fois à la teneur en aluminium totale et à l'état d'oxydation des échantillons (paragraphe B-1- Effet de fO_2).

Bande V_b

La décomposition du spectre infrarouge de l'annite (600°C , NNO) nous a permis de distinguer deux composantes dans le massif situé dans le domaine $3550-3528 \text{ cm}^{-1}$: V_b et V_c .

V_b à 3645 cm^{-1} au pôle annite; elle augmente d'intensité et de fréquence à mesure que la composition du mica s'enrichit en aluminium. Vers la composition Fe-eastonite ($Al_{\text{tot}} = 2$), on observe un changement de pente qui se traduit par une augmentation brusque de la fréquence (fig. II-22). Nous expliquons cette évolution par le remplacement de V_b par une seconde bande

n'impliquant pas Fe^{3+} ; V_{b} . L'augmentation brusque de fréquence témoigne d'un environnement octaédrique faiblement électronégatif. Au-delà de la composition Fe-eastonite, V_{b} diminue d'intensité, car les sites vacants ont tendance à disparaître vers la sidérophyllite.

Bande V_c

Elle est classiquement attribuée à des vibrations de groupements OH associés à $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\square$ ou $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\square$. Le second cas semble fort probable car cette bande disparaît dès que la teneur en aluminium atteint $\text{Al}_{\text{tot}} = 1,4$.

Par ailleurs, les considérations fondées sur l'électronégativité sont insuffisantes pour expliquer l'évolution des bandes V avec la composition. Partant du domaine des micas hypoalumineux (E7 et E10) jusqu'à la sidérophyllite, l'ensemble des bandes V augmente de fréquence alors que c'est la situation inverse qui observée pour les bandes N et I. Cette différence de comportement est due à l'orientation particulière des groupements OH et en grande partie à la composition du mica (Robert et Kodama, 1988).

Dans les environnements dioctaédriques, la dissymétrie de la répartition des charges octaédriques entraîne l'inclinaison des groupements OH. Le dipôle OH est proche du plan de clivage ($1,3^\circ$ à 23° ; Giese, 1979). Sanz et al. (1984) ont montré conjointement par IR et par RMN sur une biotite naturelle que le dipôle OH est orienté à 30° de l'axe cristallographique a. Cette orientation supprime la répulsion K^+-H^+ d'une part, ce qui est à l'origine des basses fréquences des bandes V en général, et d'autre part, rapproche le proton du groupement OH des oxygènes apicaux (O3) des tétraèdres. Il en résulte une interaction $\text{OH}\cdots\text{O3}$ dont l'intensité dépend du bilan des charges sur les O3 des tétraèdres.

Dans le cas de l'annite (600°C , NNO et 1kbar), les OH qui génèrent les bandes V sont associés à des environnements octaédriques de type ($\text{M}^{3+}\text{M}^{3+}\square$ ou $\text{M}^{3+}\text{M}^{2+}\square$). Les oxygènes apicaux (O3) reçoivent ainsi $2 \times 3/6 + 1 \times 4/4 = 2$ ou $1 \times 3/6 + 2/6 + 1 \times 4/4 = 1,83$ u.v. Le déficit de charges sur les oxygènes O3 est compensé par le proton des groupements hydroxyles premiers voisins. Lorsque la composition évolue vers la sidérophyllite, le caractère trioctaédrique augmente, mais les bandes dues aux hydroxyles de type dioctaédrique restent détectables. L'augmentation observée de la fréquence des bandes V, à mesure que la teneur en aluminium augmente, peut être

facilement comprise en considérant le bilan des charges sur les oxygènes O3. En effet, de moins de moins d'oxygènes O3 sont adjacents à un site vacant, en faveur des environnements trioctaédriques ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+}$), lorsque la composition du mica se déplace vers la sidérophyllite. Le déficit de charge sur ces oxygènes apicaux est donc réduit. Les protons des OH dioctaédriques restants ont donc moins de déficit à compenser, d'où l'augmentation de la fréquence des vibrations ν_{OH} - ν .correspondantes.

1-4- Conclusions

Il ressort de cette investigation dans le domaine des vibrations de valence des groupements OH que:

- la corrélation entre la charge globale des cations octaédriques et les valeurs de ν_{OH} est insuffisante pour attribuer les bandes OH dans les micas ferreux,
- l'intérêt du diagramme (ν_{OH} , Al_{tot}) dans l'attribution des bandes des micas trioctaédriques et dioctaédriques établi auparavant dans le système magnésien par Robert et Kodama (1988), est ici confirmée,
- une nouvelle interprétation des spectres de l'annite et des annites alumineuses peut être proposée. Elle est fondée sur la prise en compte de la composition globale, des conditions physiques de cristallisation, et sur l'analyse de l'électronégativité des cations adjacents au groupement hydroxyle.

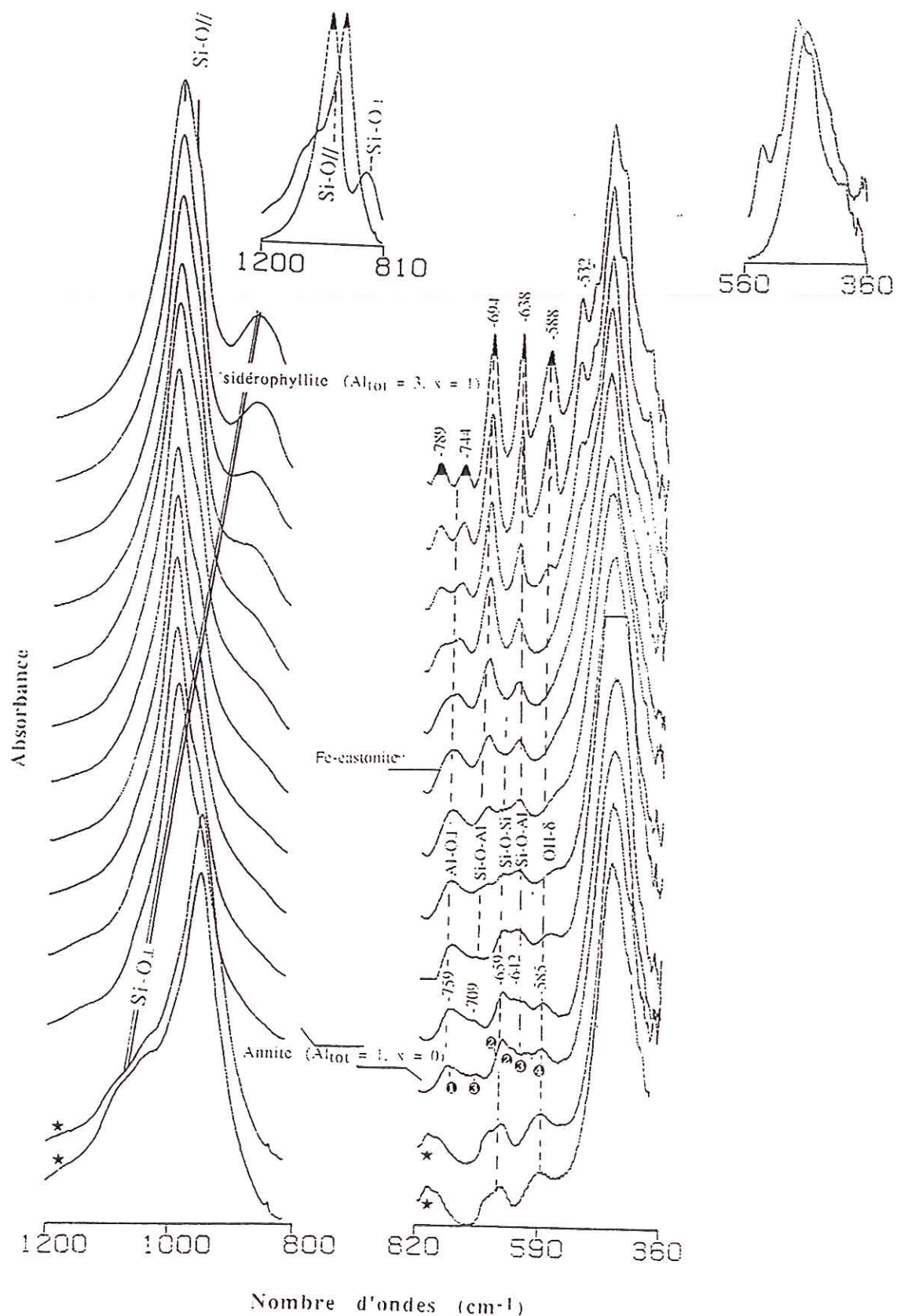


Figure II-23

Évolution des spectres infrarouge dans le domaine de vibration du réseau silicaté (1200-400 cm^{-1}) le long du joint annite-sidérophylite. E4 et E7 (★) correspondent aux micas hypoalumineux ($Al = 0$).

-2- Domaine de vibrations du réseau (1200-400 cm^{-1} , fig. II-23)

Jusqu'à présent c'est l'approche empirique qui l'emporte dans l'attribution des bandes du domaine 1200-400 cm^{-1} . Le support théorique est limité en raison de la complexité chimique et structurale des biotites naturelles. Cela étant, on sera ramené dans certains cas à utiliser l'approximation de l'oscillateur harmonique pour prévoir les déplacements des bandes en accord avec les rapports des masses réduites des groupements d'ions impliqués. On se propose d'effectuer une évaluation des attributions des bandes du spectre de l'annite en se fondant essentiellement sur les différentes substitutions dont peut faire l'objet ce minéral. Seul le domaine (1200-500 cm^{-1}) sera analysé sachant qu'au delà, vers les basses fréquences, les attributions sont davantage spéculatives.

2-1- Domaine (1200-850 cm^{-1})

Dans ce domaine de fréquence, les calculs de Ishii (1967) et de Vedder (1964), prévoient uniquement des vibrations issues de la couche tétraédrique. On y distingue deux modes de vibrations d'élongation des liaisons Si-O: modes A qui sont des vibrations Si-O dont le moment de transition est parallèle à c^* , elles sont notées Si-O \perp et les modes E, qui correspondent aux vibrations Si-O dont le moment de transition est proche du plan du clivage (001), elles sont notées Si-O//.

Si-O \perp : (tab. II-13)

Elles sont très peu intenses et mal résolues. Au pôle annite ($\text{Al} = 1$ ou $x = 0$), elles sont observées de part et d'autre des bandes Si-O// à 1053 et 953 cm^{-1} (fig. II-23). Leur position est très sensible à la composition. Dans le spectre des micas hypoalumineux (E7, E4), au moins deux bandes se distinguent, elles sont relativement intenses et correspondent au mode a_1 décrit par Farmer (1974). Le long du joint annite-sidérophylite, on assiste à un glissement de ces deux bandes vers les basses fréquences (fig. II-23). Velde (1979) a relevé le même phénomène sur une série de micas trioctaédriques et a démontré que c'est essentiellement le rapport $^{[4]}(\text{Al}/\text{Si}+\text{Al})$ qui contrôle l'énergie de vibration des bandes Si-O.

Si-O//

Elles présentent le point culminant d'absorption dans le spectre des

micas, car leur moment de transition est dans le plan du clivage. Elles sont très mal résolues également. Au pôle annite, elles paraissent constituer une seule bande large à 992 cm^{-1} avec un épaulement à 960 cm^{-1} . Contrairement aux bandes $\text{Si-O}\perp$, nous n'avons pas relevé de variation significative de $V_{\text{Si-O}}//$ le long du joint annite-sidérophylite. Leur position est très peu sensible à la composition. En revanche, dans le spectre des micas hypoalumineux ($\text{Al}_{\text{tot}} = 0$), nous avons constaté une inversion d'intensité des composantes des $\text{Si-O}//$.

2-2- Discussion et interprétation

Dans les premières investigations sur les biotites (Stubican et Roy (1961), Vedder (1964), Farmer (1974), les vibrations du domaine ($1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) ont été attribuées à des élongations des liaisons Si-O (tab. II-13). Jenkins (1989), précise dans le cas de la phlogopite que ces bandes sont dues à des vibrations d'élongation des Si-O dans le plan. Robert (1973, 1979, 1981), Liu (1989) et Levillain et Maurel (1980, b) sur le joint annite-sidérophylite distinguent deux types de vibrations Si-O . Des vibrations $\text{Si-O}\perp$ vers $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ et des $\text{Si-O}//$ à plus basses fréquences. Cependant, vers la sidérophylite, on assiste à une inversion de cette situation avec un glissement de la bande(s) $\text{Si-O}\perp$ vers les basses fréquences. Robert (1979, 1981) et Liu (1989) observent le même phénomène sur des micas trioctaédriques magnésiens sodi-potassiques. Selon Robert (1981), ce déplacement de la (ou des) bande(s) $\text{Si-O}\perp$ (que Levillain, 1979, a attribuée à une $\text{Al-O}\perp$ ou une Si-O-Al), vers les basses fréquences est le résultat du changement de la géométrie des tétraèdres occasionnée par la substitution $[4]\text{Si} \Rightarrow [4]\text{Al}$.

Dans le cas des micas, la configuration des tétraèdres est contrôlée par le bilan des charges sur les oxygènes. Toutes variations du rapport $[4](\text{Al}/\text{Si}+\text{Al})$ et/ou de la composition du site alcalin induit une variation du bilan des charges sur les oxygènes basaux. La substitution d'un atome $[4]\text{Si}$ par un $[4]\text{Al}$ crée un déficit de charges de $0,25\text{ u.v.}$ sur les oxygènes pontants. Ce phénomène s'amplifie à mesure que la teneur en aluminium augmente dans le couche tétraédrique. Selon la relation (Chap.I-1) issue des lois de Pauling relatives à la liaison chimique,

$$* v = v_i (r/r_0)^{-N} .$$

* où v_i est la valence idéale cation anion du polyèdre régulier, r_0 étant la distance cation-anion dans ce polyèdre, r est la distance cation-anion vraie et N , une constante ajustée à partir de plusieurs structures.

| Bandes | Stubican and Roy (1961) | Vedder (1964) Biotite naturelle | Farmer (1974) Annite de synthèse | Jenkins (1989) Phlogopites de synthèse | Cette étude Annite de synthèse | Cette étude Es de synthèse |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| <i>Attribution:</i> | | | | | | |
| a | - | - | 1053 cm ⁻¹ Si-O// | - | 1040 cm ⁻¹ Si-OL | - |
| b | 1000 cm ⁻¹ Si-O// | 1000 cm ⁻¹ Si-O// | 994 cm ⁻¹ Si-O// | 995 cm ⁻¹ Si-O// | 992 cm ⁻¹ Si-O// | 997 cm ⁻¹ Si-O// |
| c | 970 cm ⁻¹ Si-O// | 963 cm ⁻¹ Si-O// | 966 cm ⁻¹ Si-O// | 960 cm ⁻¹ Si-O// | 960 cm ⁻¹ Si-O// | 971 cm ⁻¹ Si-O// |
| d | - | 905 cm ⁻¹ Si-O// | - | 915 cm ⁻¹ Si-O-Al// | 900 cm ⁻¹ Si-OL | 873 cm ⁻¹ Si-OL |

Tableau II-13

Fréquences d'absorption infrarouge dans le domaine 1200-850 cm⁻¹ et attributions structurales effectuées par divers auteurs sur des biotites (s.l.) et celles réalisées dans cette étude.

la compensation de charge sur les oxygènes basaux se réalise par la modification des distances des liaisons Si-O. Les liaisons Si-O_{basaux} ont tendance à se raccourcir alors que les Si-O₃ ont au contraire tendance à s'allonger. Ceci explique le glissement des bandes Si-O_⊥ vers les basses fréquences à mesure que la teneur en aluminium augmente dans le mica. Cette interprétation a été présentée en détail par Robert (1979, 1981), puis par Liu (1989), pour davantage d'explication, on se référera à ces travaux.

2-3- Conclusion

Cette interprétation est à notre sens le seul argument pouvant confirmer l'attribution que nous venons d'adopter dans ce domaine de fréquences, car les expériences de dichroïsme réalisées par Farmer (1974) sur des échantillons naturels ne montrent pas de variations significatives dans l'intensité des bandes Si-O. Il faut souligner que les bandes Si-O_{//} sont moins sensibles à la composition de la couche tétraédrique que les bandes Si-O_⊥ qui, non seulement, peuvent nous informer qualitativement sur la composition de la couche tétraédrique mais également reflètent les modifications structurales consécutives aux variations de composition chimique du mica.

2-4- Domaine de fréquences (850-500 cm⁻¹)

La théorie prévoit un élargissement et un éclatement des bandes en raison de la substitution de l'aluminium dans la couche tétraédrique (Ishii et al., 1967). De nombreuses bandes s'observent dans cette région du spectre infrarouge des micas. Dans ce domaine, se conjuguent la déformation et les vibrations d'élongation des liaisons Si-O et Al-O, des vibrations couplées, et des vibrations de torsion des groupements OH. Il est donc difficile d'attribuer formellement une bande à un mode précis de vibration. Aussi préfère-t-on, dans certains cas, parler d'implications de cations dans des vibrations que de modes de vibrations.

Bande 1

Elle est observée à 761 cm⁻¹ au pôle annite (fig. II-23, tab. II-14), très faiblement intense. Elle est relativement dissymétrique, car elle est double. On retrouve cette bande à 825 cm⁻¹ dans la phlogopite (fig. II-24). Les

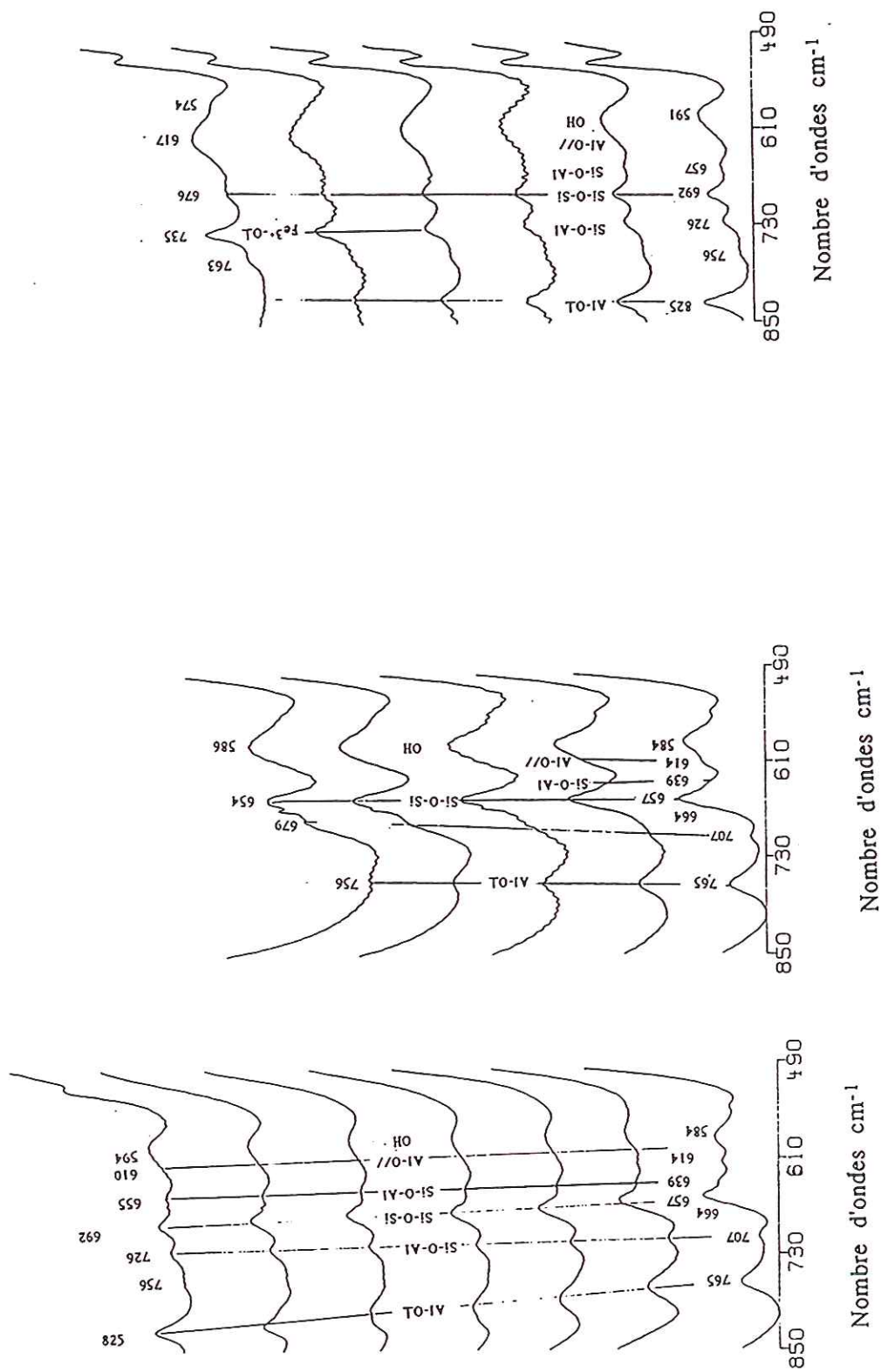


Figure 11-24

Spectres infrarouge dans le domaine de fréquences (850-500 cm^{-1}) de trois séries de compositions de micas:

- a- Annite-phlogopite: 600°C, MW.
- b- Annite-ferrianite: 600°C, MW.
- c- Phlogopite-ferriphlogopite: 600°C, NNO.

expériences de dichroïsme ont permis à Farmer (1974) d'attribuer cette bande à une elongation $\text{Al-O}\perp$. Dans la ferri-annite et la ferri-phlogopite (fig. II-24) de composition tétraédrique ($\text{Si}_3\text{Fe}^{3+}$), on doit s'attendre à observer une bande $\text{Fe}^{3+}\text{-O}\perp$, remplaçant la bande $\text{Al-O}\perp$ des micas alumineux. Le calcul du rapport des fréquences $\text{Al-O}\perp/\text{Fe}^{3+}\text{-O}\perp$ donne un facteur de glissement égal 1,13, et donc une fréquence de 730 cm^{-1} pour la vibration $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ de la ferri-phlogopite. Expérimentalement, le long du joint phlogopite-ferriphlogopite, on observe la disparition progressive de la bande à 825 cm^{-1} ($\text{Al-O}\perp$) et la croissance d'une bande à 735 cm^{-1} ($\text{Fe}^{3+}\text{-O}\perp$), fréquence très proche de la valeur attendue. Le long du joint annite-sidérophyllite, cette bande éclate en deux composantes à 789 et 744 cm^{-1} . Ce phénomène est le résultat d'une mise en ordre des Si et Al dans la couche tétraédrique imposée par la composition, et de la prédominance de deux types d'environnements dans la couche octaédrique $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}$.

Bande 2

Elle est aussi intense que la bande 1 (fig. II-23). On constate qu'elle est également double avec un épaulement vers les hautes fréquences. Au pôle annite, elle s'observe à 657 cm^{-1} avec un épaulement à 664 cm^{-1} . Dans la phlogopite, elle est fortement dichroïque. Jenkins (1989, tab. II-14) l'attribue à une elongation Si-O-Mg . Dans le talc, elle se situe 687 cm^{-1} . Russell et al. (1970) ont souligné le caractère fortement dichroïque de cette bande qu'ils attribuent au mode a_1^2 . Vers la sidérophyllite (tab. II-14), elle disparaît en faveur des bandes Si-O-Al , alors que dans les micas (E7, E4), elle se distingue de son épaulement. Nous attribuons cette bande à une déformation Si-O-Si couplée à une elongation Si-O (J.-M Bény, communication personnelle).

Bandes 3

Elles se situent de part et d'autre de la bande 2. Au pôle annite, elles se situent à 707 et 639 cm^{-1} . Leur intensité augmente progressivement aux dépens des bandes Si-O-Si à mesure que le rapport $[\text{Al}]/(\text{Al}+\text{Si})$ augmente dans le mica. Vers la sidérophyllite ($x = 1$), nous les rencontrons à 694 et 586 cm^{-1} , alors qu'elles sont absentes dans les micas (E7 et E4). On remarquera également que ces deux bandes glissent du même facteur 1,13 que la bande $\text{Al-O}\perp$ lorsque Al^{3+} est substitué par Fe^{3+} . Elles sont observées respectivement à $620\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ et $565\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ dans la ferri-annite et à $630\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ et $570\text{-}580$

| Bande | Biotite naturelle. Vedder, (1964) | | | Ann-phlog de synthèse Farmer (1974) | | | Phlog de synthèse Jenkins (1989) | | | Ann-600°C/MW- cette étude | | | Orientation |
|-------|--------------------------------------|---|----|---|---------|----|--|---------|----|------------------------------|---------|----|-------------|
| | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | IR | |
| - | - | - | - | 826 | Al-O | F | 822 | Al-O | F | 761 | Al-O | F | Perp -plan |
| 1 | 804 | - | F | 761 | Al-O | TF | 760 | Al-O(?) | TF | - | - | - | - |
| 3 | 773 | - | F | 725 | Al-O-Si | F | 725 | Al-O-Si | F | 707 | Al-O-Si | TF | ds le plan |
| | 728 | - | F | - | - | - | - | - | - | 664 | Si-O-Si | F | ds le plan |
| 2 | 707 | - | F | 692 | Si-O-Si | F | 690 | Si-O-Mg | F | 657 | Si-O-Si | TF | ds le plan |
| 3 | 658 | - | F | 657 | Al-O-Si | F | 655 | Al-O | F | 639 | Al-O-Si | F | ds le plan |
| 4 | 607 | - | F | 595 | OH | F | 592 | OH | TF | 584 | OH | F | Déformation |

Tableau II-13

Absorptions infrarouge et attributions structurales dans le domaine 850-500 cm⁻¹ de l'annite (ce travail) et celles obtenues par d'autres auteurs (Vedder, 1964; Farmer, 1974; Jenkins, 1989 sur respectivement biotite naturelle, phlogopites de synthèse. Abréviations: Ann= annite, Phlog = phlogopite, A= attribution, IR= intensité relative par rapport aux vibrations d'élongation des Si-O. Perp-plan: orientation de la vibration perpendiculairement au plan de clivage.

| Bande | Annite de synthèse, Farmer (1974) | | | Annite | | | Fe-eastonite | | | Es | | Orientation |
|-------|---|---------|----|------------------|---------|----|------------------|---------|----|------------------|---------|-------------|
| | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | IR | cm ⁻¹ | A | |
| - | 826 | - | | 826 | Si-O | F | 820 | Si-O | F | 810 | Si-O | F |
| 1 | 769 | Al-O | F | 761 | Al-O | F | 759 | Al-O | F | 788 | Al-O | Perp -plan |
| 3 | 703 | Al-O-Si | TF | 707 | Al-O-Si | TF | 694 | Al-O-Si | F | 745 | Al-O | Perp -plan |
| 2 | - | - | - | 664 | Si-O-Si | TF | - | - | - | 694 | Al-O-Si | Perp -plan |
| 2 | 661 | Si-O-Si | F | 657 | Si-O-Si | F | - | - | - | - | - | Perp -plan |
| 3 | 565 | - | F | 639 | Al-O-Si | F | 638 | Al-O-Si | F | 637 | Al-O-Si | Perp -plan |
| 4 | | | | 584 | OH | F | 571 | OH | TF | 530- | OH | Déformation |

Tableau II-14 (suite)

Absorptions infrarouge et attributions structurales nouvelles dans le domaine (850-500 cm⁻¹) des micas de compositions suivantes:
 Annite: $KFe_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; Fe-Eastonite: $K(Fe_{2,5}Al_{0,5})(Si_{2,5}Al_{1,5})O_{10}(OH)_2$; Es = composition intermédiaire entre Fe-eastonite et
 sidérophylite: $K(Fe_{2,25}Al_{0,75})(Si_{2,25}Al_{1,75})O_{10}(OH)_2$

cm^{-1} dans la ferri-phlogopite. Les valeurs calculées sont respectivement 625, 565 cm^{-1} et 642, 681 cm^{-1} . Toutes ces observations concordent pour attribuer ces bandes à des vibrations de déformation Si-O-Al. Dans les spectres de la ferri-annite et la ferri-phlogopite, elles sont à l'origine de l'élargissement de la bande correspondant à la vibration de déformation OH.

Bande 4

Elle correspond à une vibration de déformation du groupement OH (δ_{OH}). Comme les vibrations d'élongation, δ_{OH} est sensible à la composition de la couche couche octaédrique. Elle se trouve à relativement basse fréquence, 586 cm^{-1} dans les micas E7 et E4 et glisse vers les hautes fréquences dans les micas alumineux. Vers la sidérophyllite (fig. II-26 a), il n'a pas été possible d'identifier δ_{OH} . Dans le but de distinguer celle-ci, nous avons réalisé des expériences de deutération. Dans le spectre de l'annite deutérée, la bande N, observée à 3665 cm^{-1} dans l'annite hydroxylée, s'est déplacée comme prévu d'un facteur 1,35: N_{OD} (fig. II-25), alors que la bande 586 cm^{-1} a diminué d'intensité (fig. II-26 b). Le fait que la bande persiste, indique que la substitution n'a pas été totale.

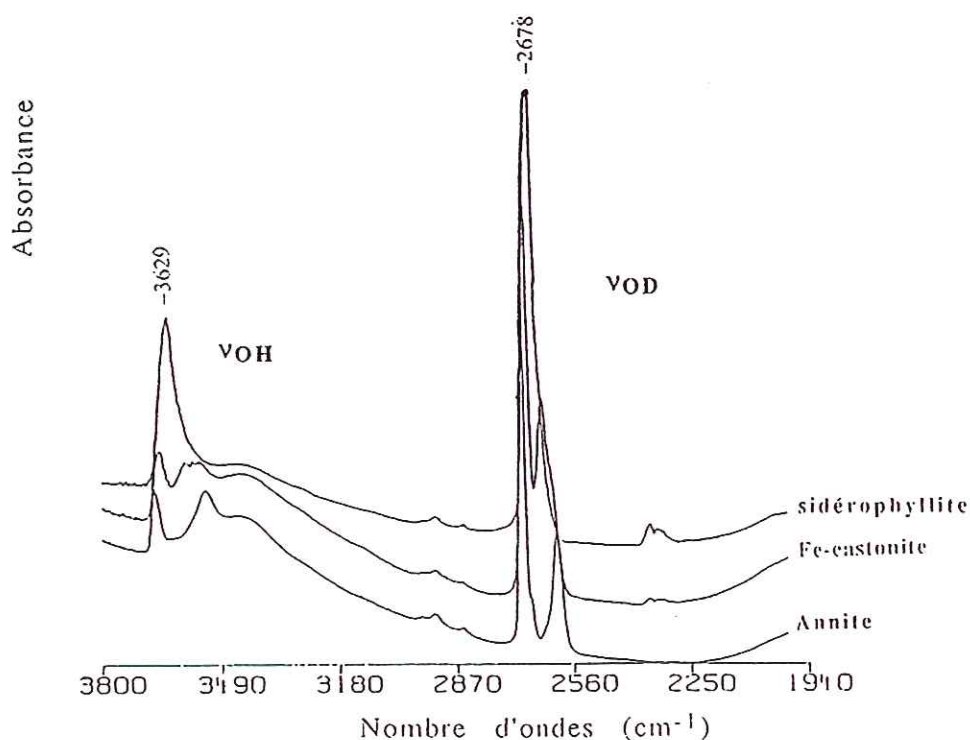


Figure II-25

Spectres infrarouge de micas partiellement deutérés appartenant au joint annite-sidérophyllite (600°C et NNO) dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH et OD (3800-2000 cm^{-1})

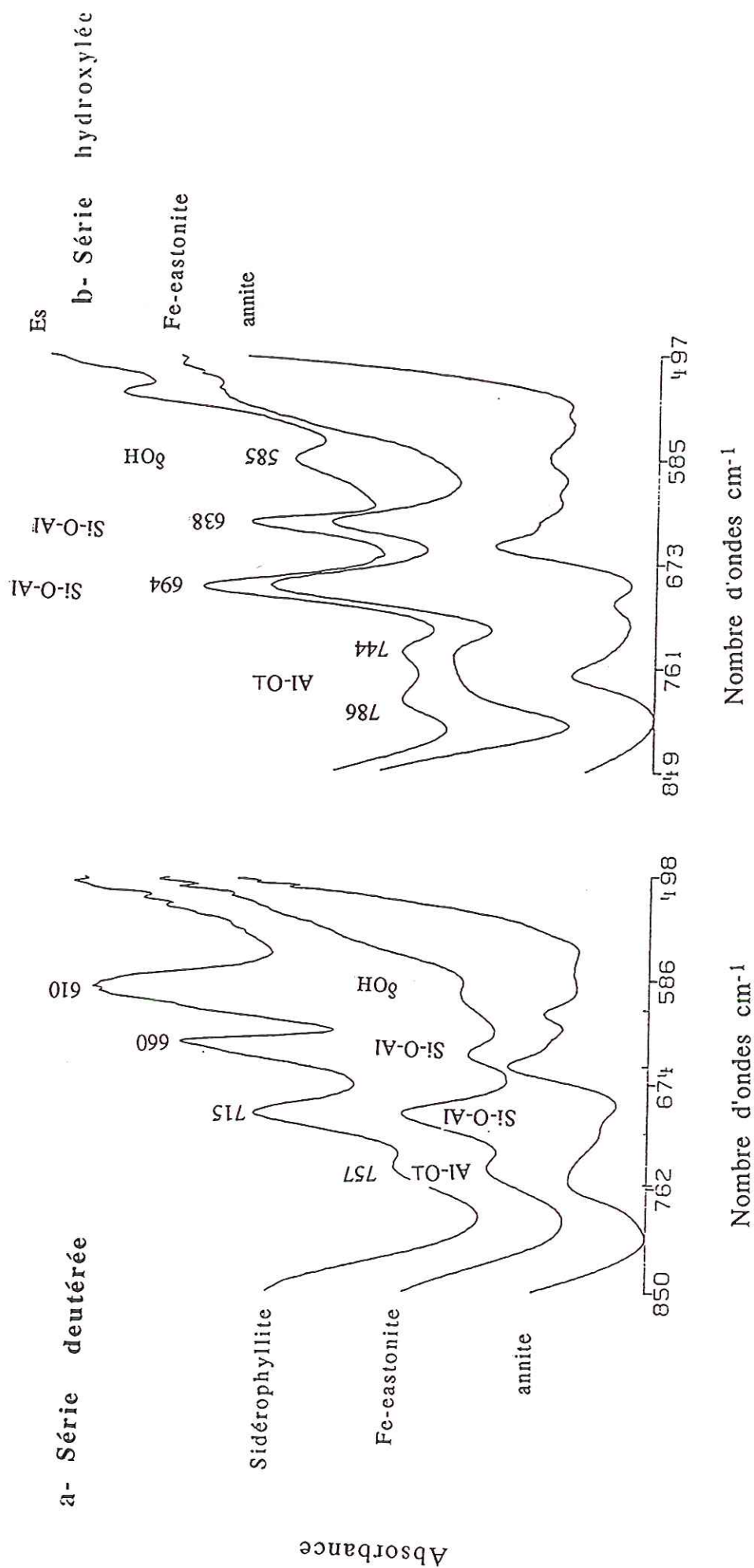


Figure II-26 a et b

Spectres infrarouge de micas partiellement deutérés appartenant au joint annite-siderophyllite (600°C et NNO) dans le domaine de vibration du réseau silicaté ($1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$).

Vers la sidérophyllite, ces expériences n'ont pas permis d'identifier clairement δ_{OH} qui semble située vers 610 cm^{-1} . L'intensité de cette bande traduit une deutération partielle.

2-4- Conclusion

Nous avons souligné en introduction que les attributions des bandes dans ce domaine à un mode précis de vibration n'est pas une tâche facile. Nous avons cependant, en nous fondant sur les attributions effectuées sur des structures similaires et par l'approximation de l'oscillateur harmonique, essayé d'identifier le mieux possible les modes de vibration à l'origine de ces bandes. Afin de consolider davantage ces attributions, nous avons reporté l'ensemble des bandes du domaine ($850\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) dans un diagramme absorbance- $[4]Al/(Al+Si)$. (fig. II-27). Il en résulte une nette anti-corrélation entre les bandes mettant en jeu des cations Si^{4+} à celles impliquant uniquement l'aluminium. La bande Si-O-Si disparaît dès que la composition du mica atteint le rapport $[4](Al/(Al+Si)) = 0,35$. Ceci témoigne du caractère de plus en plus ordonné de la couche tétraédrique en -Si-Al-Si-Al-.

Un des résultats majeurs de cette investigation est d'avoir identifié dès la composition de l'annite un dédoublement de la bande Al-O, qui est dissymétrique, et deux bandes Si-O-Si en "sandwich" entre deux bandes Si-O-Al. Outre l'aspect caractérisation, ce dédoublement annonce l'hétérogénéité de composition de la couche octaédrique qui s'intensifiera à mesure que la composition du mica va se dériver vers la sidérophyllite.

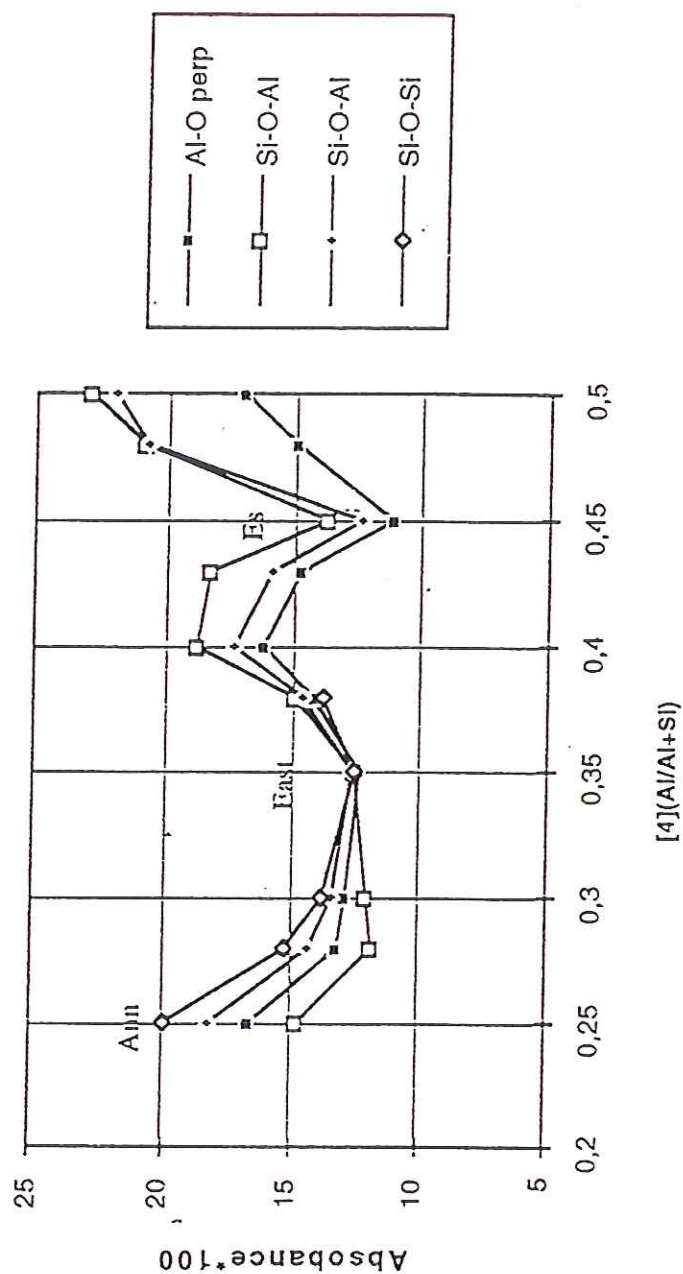


Figure 11-27

Absorbances infrarouge ($\times 100$) relatives des pics correspondants aux vibrations Si-O-Si, Al-O-Si, Al-O// et perpendiculaire (orientation par rapport au plan de clivage) en fonction du rapport $[4]/([Al]+[Si])$ tétraédrique sur le joint annite-sidérophyllite.
 Annite: $KFe_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
 Fe-Eastonite: $K(Fe_{2.5}Al_{0.5})(Si_{2.5}Al_{1.5})O_{10}(OH)_2$
 sidérophyllite: $K(Fe_2Al_1)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$

3- Domaine des vibrations du cation alcalin ($200-50\text{ cm}^{-1}$)

L'analyse des bandes de vibration dans le domaine ($200-50\text{ cm}^{-1}$) a été initiée par Ishii (1967, 1969). Les attributions ont été établies à partir de calculs théoriques sur une structure idéalisée de mica potassique dioctaédrique ou trioctaédrique 1M. Le calcul prévoit deux bandes dues à des vibrations du réseau et quatre modes normaux de vibrations K-O actifs en infrarouge. Trois modes de translation du potassium et un quatrième mode qui consiste en la torsion du polyèdre anionique du cation alcalin (fig. II-27). Ishii et al. (1967 et 1969) ont attribué la bande à 108 cm^{-1} dans la muscovite et à 90 cm^{-1} dans les biotites (s.l.) à un mode de translation de K. Farmer (1974) a attribué les bandes vers 144 cm^{-1} dans la muscovite et 150 cm^{-1} dans la phlogopite à des vibrations de K en dehors du plan (a, b). Tateyama et al. (1977) sur une série de micas potassiques ont attribué la bande située dans le domaine ($108-71\text{ cm}^{-1}$) à une vibration K-O. Nous nous sommes appuyés sur l'ensemble des travaux et particulièrement sur le travail récent de Laperche (1991) pour attribuer les bandes du spectre infrarouge lointain des micas appartenant au joint annite-sidérophyllite.

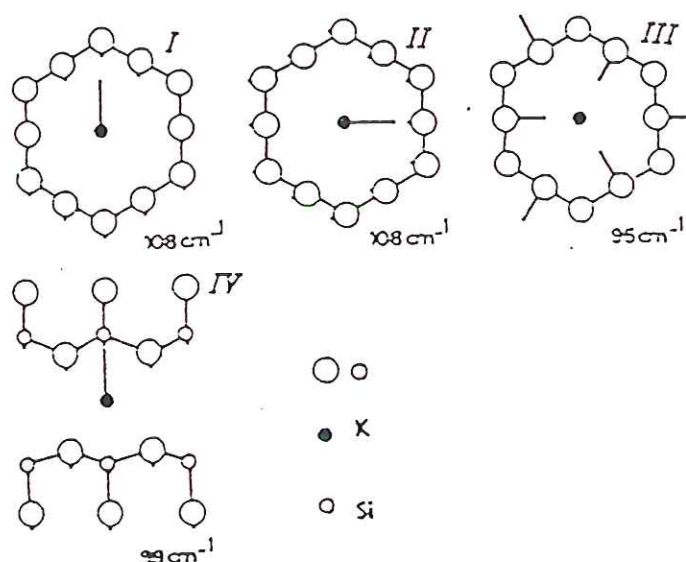


Figure II-27

Modes normaux de vibration du potassium K dans une structure idéalisée de mica. D'après Ishii et al. (1967).

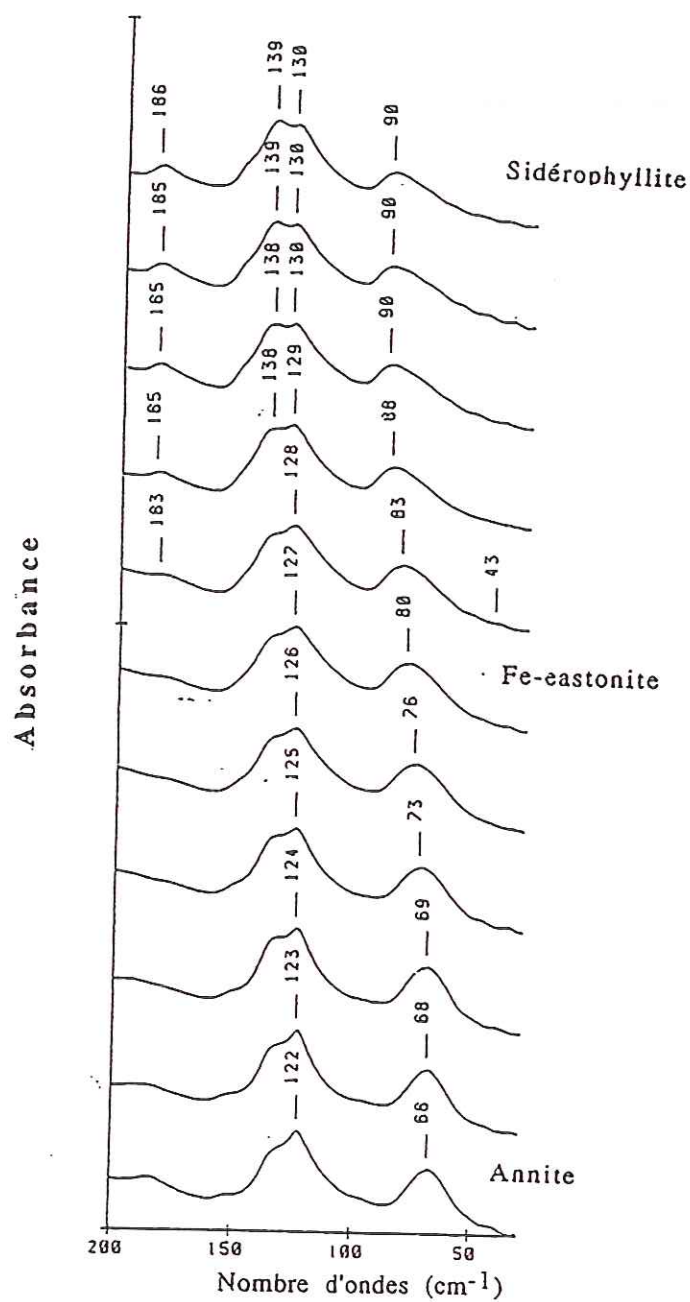


Figure II-28

Spectres infrarouge lointain, de 200-50 cm^{-1} , obtenus le long du joint annite-sidérophyllite.

3-1- Joint annite-sidérophyllite

Le spectre infrarouge de ces micas présente 5 bandes, dont trois sont dues aux vibrations K et deux autres, de faible intensité, sont plutôt dues à des vibrations du réseau (Au, Bu).

-Bande (66-90 cm^{-1})

Cette bande est absente dans le spectre du talc et de la pyrophyllite (Ishii et al., 1967). Elle est observée, mais à des fréquences assez élevées dans la phlogopite et la muscovite, à 90 et 108 cm^{-1} respectivement. Dans le spectre de l'annite, elle est située à 66 cm^{-1} , puis glisse progressivement vers les hautes fréquences à mesure que l'annite s'enrichit en aluminium (fig. II-28). Au-delà de la composition ($\text{Al}_{\text{tot}} = 1,4$) elle demeure constante (90 cm^{-1}).

L'augmentation de la fréquence de cette vibration peut être mise en relation avec l'augmentation de la rotation tétraédrique α et la diminution simultanée des longueurs des liaisons K-O, le long du joint annite-sidérophyllite. La figure II-29 montre la corrélation entre la fréquence de vibration K-O et la distance K-O_{interne} (K-O courte) calculée selon la relation proposée par Tateyama et al. (1977). Les valeurs obtenues témoignent d'un raccourcissement continu de la distance K-O et donc d'une liaison K-O de plus en plus forte. La rupture de pente observée vers la composition ($\text{Al}_{\text{tot}} = 1,4-1,6$) traduit la limite de solution solide entre l'annite et la sidérophyllite. Cette évolution est exactement celle que nous avons observée pour les autres paramètres structuraux, V_{OH} et $d(060)$, en fonction Al_{tot} (fig. II-31).

Dans la figure II-30, nous avons également corrélié les valeurs de la rotation tétraédrique α , calculées à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b) et celles calculées à partir de la relation de Tateyama et al. (1977). L'écart observé est inhérent aux hypothèses retenues dans les deux modèles (Schroeder, 1990) et également au fait que nous n'avons pas tenu compte de la présence de $[\text{4}]\text{Fe}^{3+}$.

La bande observée à 66-67 cm^{-1} est due sans ambiguïté à un mode de vibration du potassium. Les expériences de dichroïsme réalisées par Laperche (1991) permettent d'attribuer cette bande au mode III. Cette bande ne présente pas de caractère dichroïque, ni dans le plan, ni en dehors du plan (a, b).

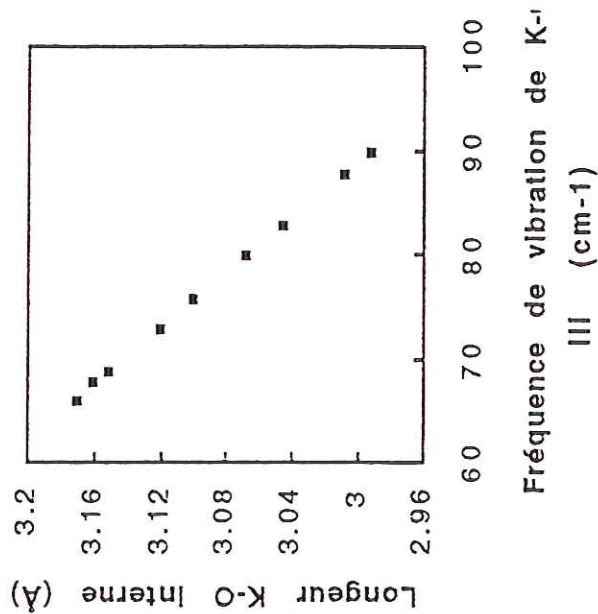


Figure II-29
Corrélation entre la fréquence de vibration de K-O (mode III) et la distance K-O int. La distance K-O est calculée à partir de la relation (1) de Tateyama et al. (1977)

$$K-O_{int} = 3.676 - 0.0076x$$

x: fréquence de vibration de K-O (cm⁻¹)

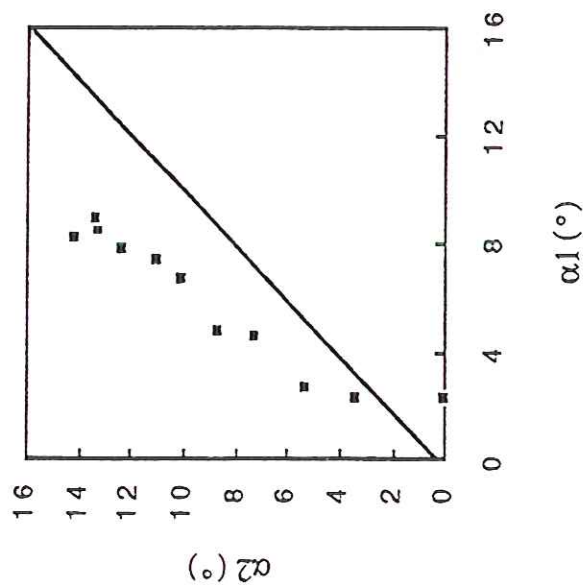
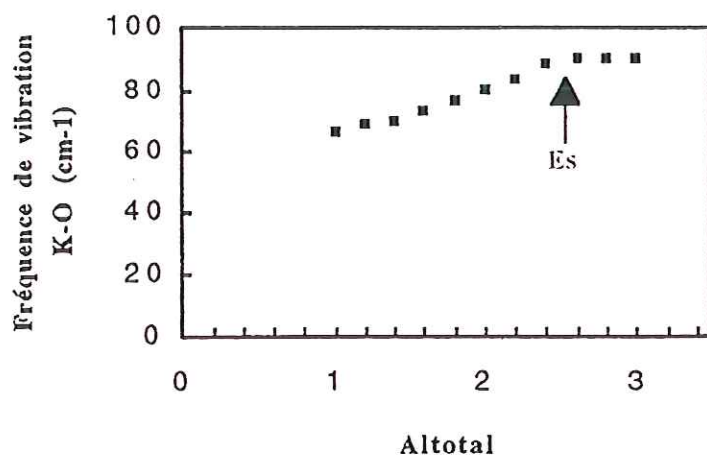
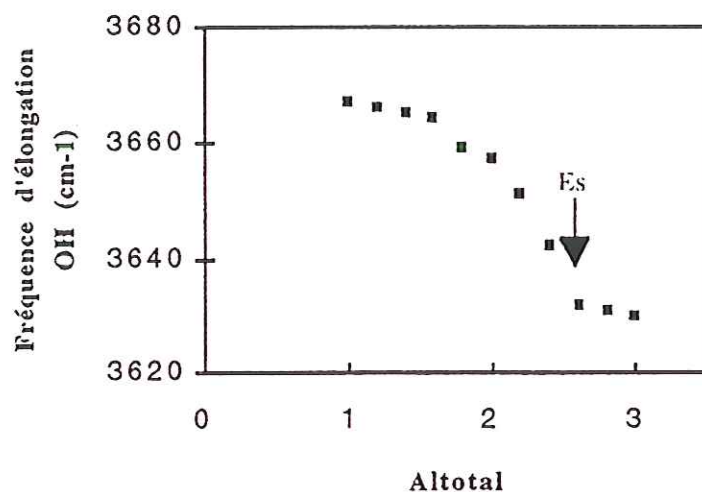


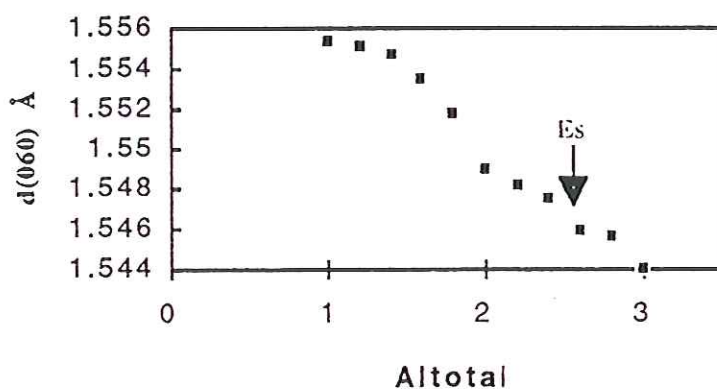
Figure II-30
Corrélation entre la rotation tétraédrique calculée à partir de la relation de Tateyama et al. (1977) α1 et celles obtenues à partir de la relation Donnay et al. (1964). α2



(a)



(b)



(c)

Figure II-31

Évolution de la fréquence de vibration K-O (a), d'élongation du groupement OH (b) et de la distance réticulaire $d(060)$ (c) en fonction de la teneur en aluminium totale des micas du joint annite-sidérophyllite. La flèche marque la limite de solubilité de l'aluminium vers la composition Es.

-Bandes (160-120 cm^{-1})

C'est un massif de deux bandes avec un épaulement vers 152 cm^{-1} . Dans le spectre de l'annite, ces deux bandes sont situées à 122 et 131 cm^{-1} (fig. II-28). Lorsque la composition du mica évolue de l'annite vers la sidérophyllite, les deux bandes augmentent progressivement de fréquence avec un pas de 1 cm^{-1} par $0,2 \text{ Al}_{\text{tot}}$, alors que la fréquence de la bande à 152 cm^{-1} demeure constante. L'augmentation de fréquence de la bande à 66 cm^{-1} est deux fois plus forte ($2 \text{ cm}^{-1}/\text{Al}_{\text{tot}} = 0,2$). Cette différence de comportement est due à la nature des modes de vibration à l'origine des bandes à $120\text{-}130 \text{ cm}^{-1}$ et celle à 66 cm^{-1} . Nous avons assimilé logiquement ces deux bandes à celles qui se s'observent à 145 et 124 cm^{-1} dans la biotite II (Fig. II-32, Laperche, 1991). L'écart de fréquence entre l'équivalent du mode III (83 cm^{-1}) de l'annite et ces deux bandes est respectivement de 62 et 41 cm^{-1} . Ce sont approximativement les mêmes valeurs que nous observons dans le spectre de l'annite (65 et 55 cm^{-1}). L'écart de fréquence de l'ensemble des bandes de la biotite par rapport à celles de l'annite est dû à la différence de teneur en Fe et Mg (Schroeder, 1990). Les expériences de substitution du cation alcalin et de dichroïsme effectuées par Laperche (1991) ont montré que ces deux bandes sont sensibles à la nature du cation alcalin et que leurs moments de transition sont dans le plan (a, b), à 90° l'un de l'autre. Nous attribuons ces deux bandes aux modes I et II.

Concernant la bande à 131 cm^{-1} , nous n'avons observé ni changement d'intensité ni variation de fréquence en fonction de la teneur en aluminium. Il est donc difficile de proposer une attribution qui soit correctement justifiée. Cette bande peut être due à un mode de vibration du réseau comme elle peut être due à une vibration du K-O (ex: mode IV) proposée dans le modèle de Ishii et al. (1967).

3-2- Conclusion

Comme dans les deux domaines précédents, $V_{\text{K-O}}$ peut traduire fidèlement l'évolution structurale et les variations de compositions chimiques dont peut faire l'objet le mica. Ceci s'exprime par l'augmentation de fréquence de la vibration correspondant au mode III par exemple, à partir de laquelle nous avons pu estimer la rotation tétraédrique α , et également par la discontinuité à la limite de la solution solide (annite-sidérophyllite) dans

| Modes | III (cm^{-1}) | I et II (cm^{-1}) | IV (cm^{-1}) |
|--|--------------------------|------------------------------|-------------------------|
| <i>Echantillons</i> | | | |
| Annite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 1$) | 66 | 122-131 | 150? |
| Fe-eastonite ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2$) | 80 | 127-136 | 150? |
| Es ($\text{Al}_{\text{tot}} = 2.5$) | 83-90 | 129-138 | 150? |

Tableau: II-15

Attribution des modes normaux de vibration du potassium dans trois micas appartenant au joint annite-sidérophyllite.

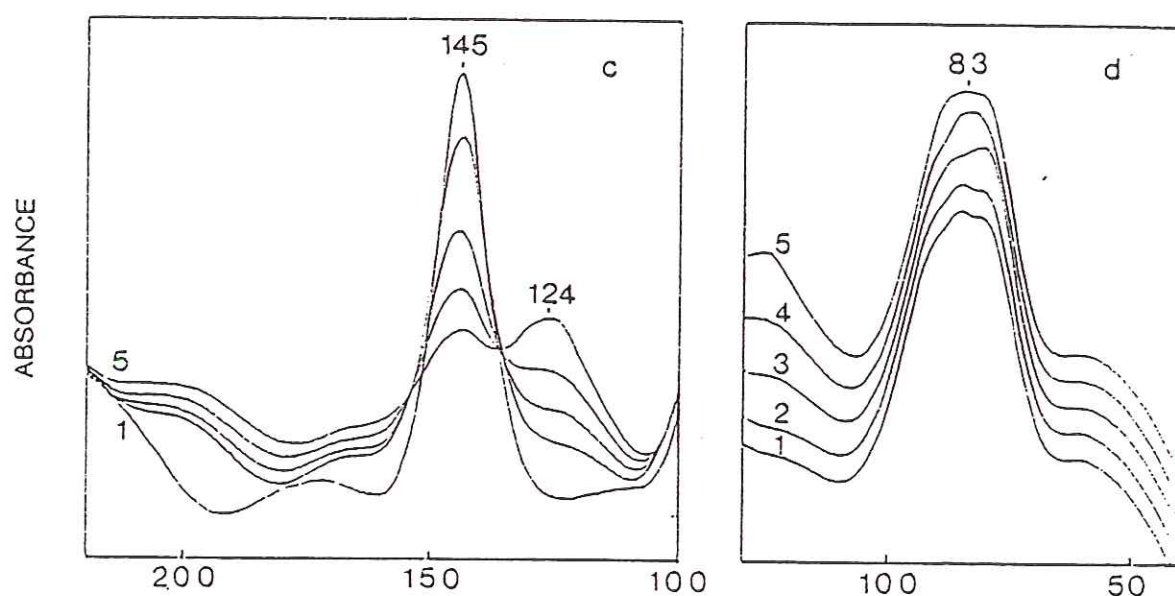


Figure II-32

Étude du dichroïsme dans le plan (a, b) du feuillet dans le domaine (200-50 cm^{-1}) sur un monocristal de biotite, d'après Laperche (1991).

l'évolution des fréquences de l'ensemble des bandes. En ce qui concerne les attributions, davantage de travaux sont nécessaires, en témoigne le travail de Velde et Couty (1985) et Tlili (1990) qui plutôt relèvent des bandes issues du réseau avec une faible contribution du cation interfoliaire.

B- Effet de la fugacité d'oxygène

1-Domaine alumineux (joint annite-sidérophyllite): 600°C, MW, CCO et NNO et 1kbar

1-1- Domaine des vibrations de valence OH (3800-3200 cm⁻¹)

Bandes N et I

On enregistre une légère diminution de fréquence de la bande N à mesure que les conditions deviennent oxydantes. Au pôle annite, $\nu_{OH-N} = 3670 \text{ cm}^{-1}$ avec le tampon magnétite-wüstite (MW) et 3666 cm^{-1} dans l'annite tamponnée par NNO (fig. II-33 b). Ce phénomène est le résultat des variations chimiques dans la composition des feuillets. Lorsque les conditions deviennent oxydantes, la teneur en Fe^{3+} augmente en conséquence ($\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$ atteint 14% dans l'annite tamponnée par NNO). Ce dernier jouerait alors le rôle structural de l'aluminium.

Dans la figure (II-33 a), sont présentés les deux séries annite-sidérophyllite obtenues à 600°C MW et 600°C NNO, et quelques spectres décomposés des mêmes micas (Fig. 33 b). On constate en effet que l'intensité relative de la bande I_a augmente à mesure que les conditions de synthèse deviennent oxydantes. La présence de Fe^{3+} dans la structure de l'annite obéit à une contrainte structurale (Hazen et Wones, 1972). Cependant, dans le spectre de l'annite, on note également la présence d'une bande I_b . Cette bande signifie la présence de l'aluminium dans le couche octaédrique, elle est sensible aux conditions de synthèse et se trouve anormalement aussi intense que la bande N dans l'annite tamponnée par NNO ajoutons à cela que le coefficient d'absorption des bandes I est deux fois important que les bandes N (Rousseaux et al., 1972). C'est la première fois que cette bande est identifiée par spectrométrie infrarouge. Redhammer et al. (1993) et Rancourt et al. (1994) l'on attribuée de façon erronée. La présence de $[6]\text{Al}^{3+}$ dans l'annite est le résultat d'une substitution couplée:



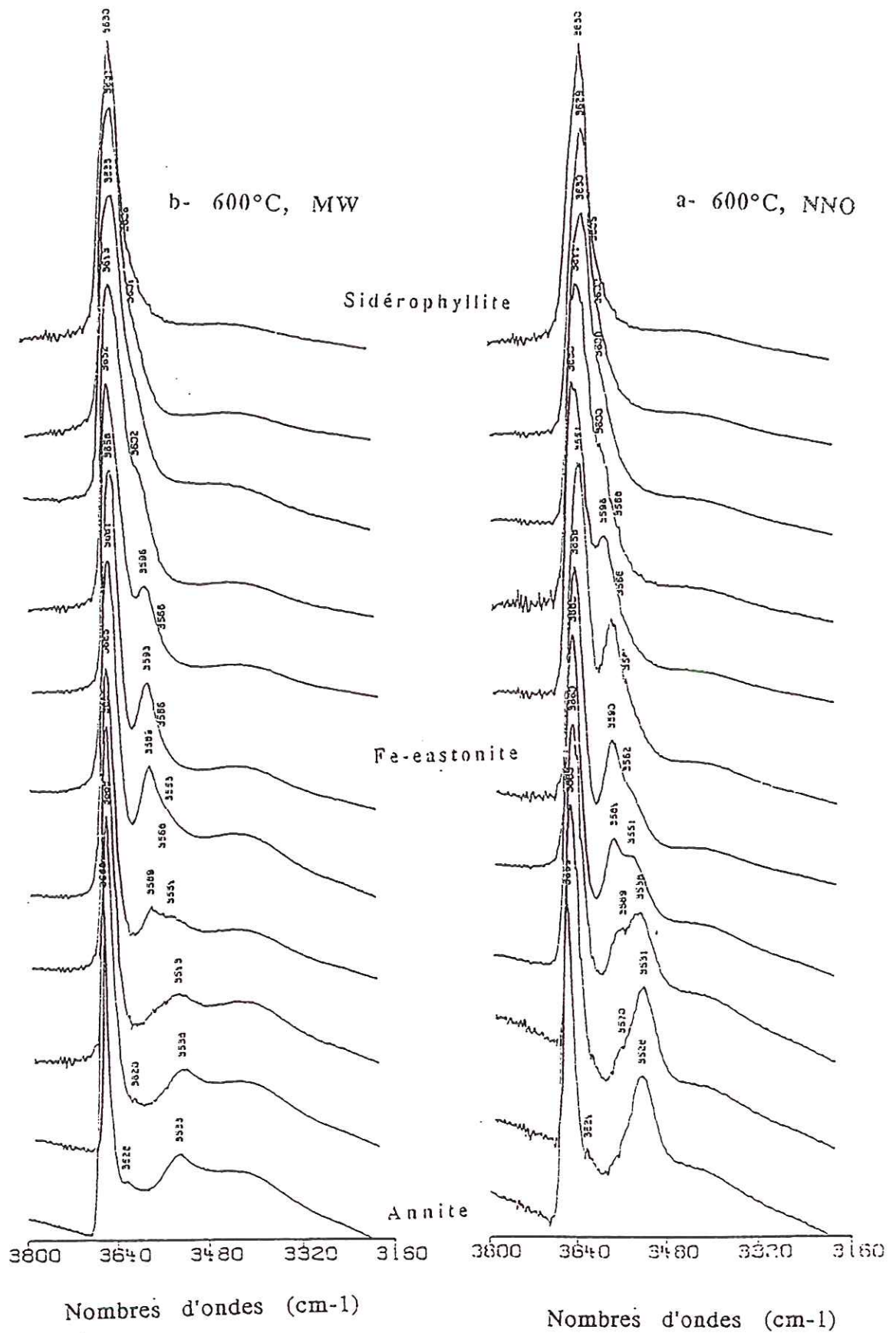


Figure II-33 a

Spectres infrarouges des micas appartenant au joint annite-sidérophyllite, 600°C, MW et 1kbar (a) et 600°, NNO et 1kbar (b).

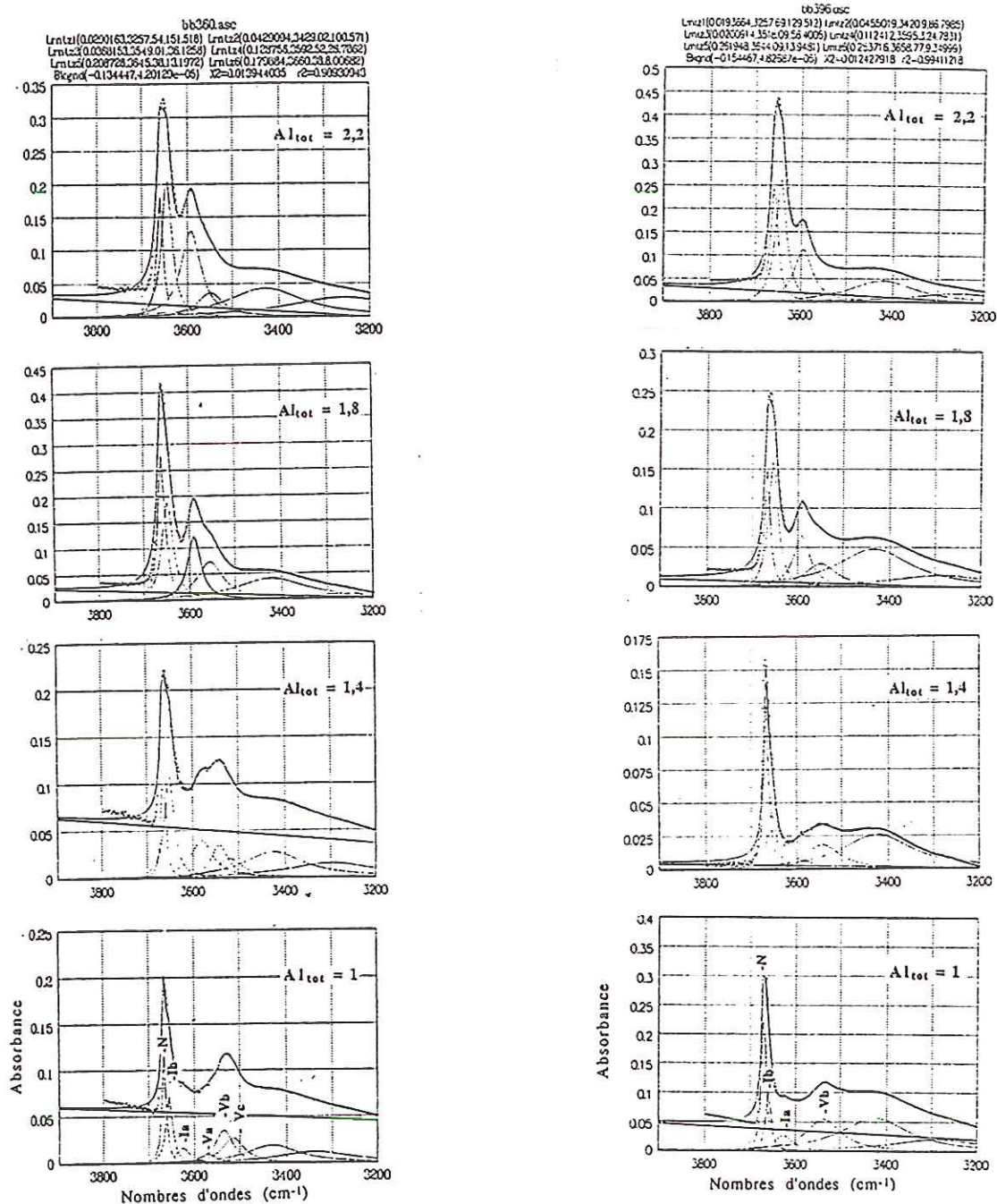


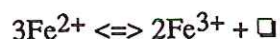
Figure II-33 b

Spectres infrarouges décomposés, de quelques micas appartenant au joint annite-sidérophyllite, obtenus à 600°C, MW et 1kbar (a) et 600°, NNO et 1kbar (b).

Cette substitution intracristalline suppose qu'une certaine proportion de fer s'est oxydée lors de la cristallisation. L'incorporation de ce dernier dans la structure du mica nécessite une réadaptation chimique afin de réaliser la neutralité électrique. On remarquera, bien qu'il s'agisse d'intensités relatives, que celle de la bande N diminue dans l'annite tamponnée par l'assemblage tampon NNO par comparaison à l'intensité de la même bande dans l'annite tamponnée par MW (Fig. II-33). Cela signifie que l'oxydation de ces micas s'accompagne d'une déprotonation.

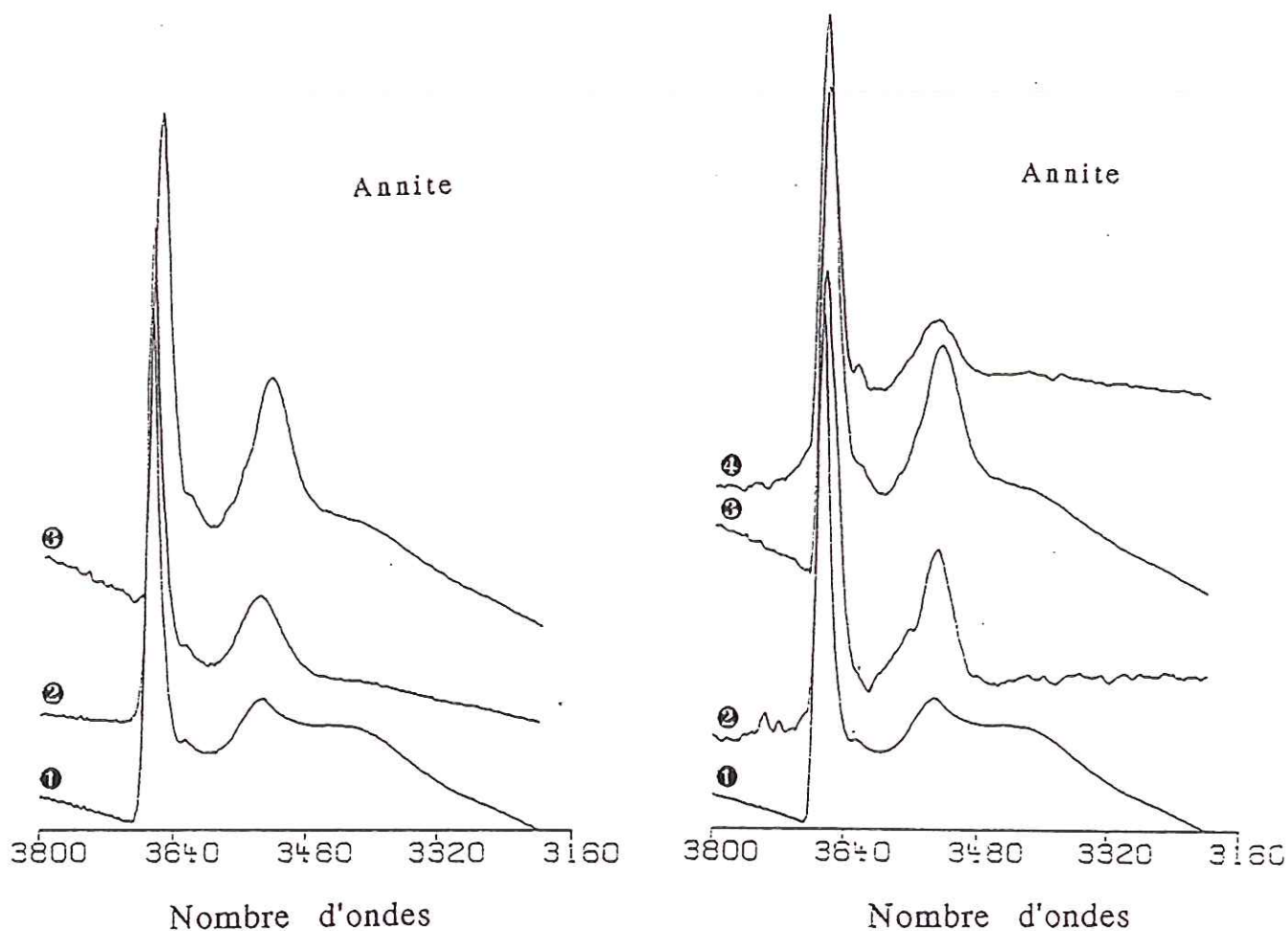
Bandes V

Elles sont intenses dans la série tamponnée par CCO et NNO (fig. II-34), alors que dans les micas tamponnés par MW, seule subsiste la bande V_c dans le spectre de l'annite, qui sera ensuite relayée par V_b vers les compositions alumineuses. Il faut rappeler que le coefficient d'absorption des bandes V est approximativement deux fois plus élevé que celui des bandes N, ce qui signifie que le taux de sites vacants est presque négligeable dans la série tamponnée par MW. Les expériences de recuit de l'annite (fig. II-35) et la comparaison des spectres des trois séries de synthèses nous amène à proposer un autre mécanisme d'oxydation des biotites ferreuses en conditions hydrothermales. C'est un mécanisme qui a déjà été décrit par Farmer et al. (1971) dans l'altération chimique des biotites: oxydation par création des sites vacants.



+Discussion

Les mesures Mössbauer réalisées sur l'annite ont montré que la teneur en Fe^{3+}_{tot} augmentait lorsque les conditions deviennent oxydantes. Le rapport des sites M1/M2 calculé à partir des surfaces relatives suggérerait également que le couche octaédrique comptait davantage de sites vacants et/ou de $[6]Al$ dans l'annite tamponnée par NNO. Notre investigation infrarouge sur les trois séries de synthèses ne vérifie qu'en partie ces déductions, car la teneur en aluminium s'avère aussi importante dans l'annite tamponnée par l'assemblage tampon NNO que par MW. En revanche, nous confirmons que celles de Fe^{3+}_{tot} , comme le taux des sites vacants, augmentent à mesure que les conditions deviennent oxydantes. Sur les spectres infrarouge, cela se traduit par l'augmentation de l'intensité des bandes V_c et I_a .



à droit- Figure 34

Spectres infrarouge obtenus sur deux annites synthétiques:

1-600°C, MW et 1kbar recuit à 600°C, NNO et 1kbar (2).,

3-600°C, NNO et 1kbar recuit à 600°C, MW et 1kbar (4).

Les spectres des échantillons recuits sont obtenus en mode réflexion sur un microscope infrarouge Nicolet.

à gauche- Figure 35

Spectres infrarouge obtenus sur trois annites synthétiques:

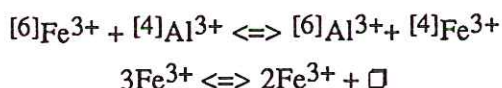
1-600°C, MW et 1kbar.,

2-600°C, MW et 1kbar.,

3-600°C, MW et 1kbar.

Ces premières observations sont compatibles avec l'anti-corrélation $[4]Fe^{3+}$ - $[6]Fe^{3+}$ que nous avons déterminée par Mössbauer. A basse fO_2 , le partage du Fe^{3+} est favorable aux sites tétraédriques. Quand les conditions deviennent oxydantes, on assiste à une augmentation de la teneur en Fe^{3+} et du taux des sites vacants octaédriques avec une légère diminution de la teneur en $[4]Fe^{3+}$. Le partage de Fe^{3+} est favorable à la couche octaédrique. Il est donc clair que le taux de sites vacants, ne peut en aucun cas être égal à la quantité du $[4]Fe^{3+}$ comme il est conclu dans l'étude de Guidotti et Dyar (1991).

Nous avons souligné en conclusion de la partie Mössbauer, l'importance de facteurs structuraux dans le contrôle de la teneur en Fe^{3+} et dans la répartition du fer entre les deux couches Oc et Te. L'annite ne peut pas contenir moins de 9 à 10% de Fe^{3+} ni plus de 12 à 13%. Au-delà de ces teneurs la structure du mica acquiert un caractère de plus en plus dioctaédrique. D'après Hazen et Wones (1972), les dimensions relatives des couches ne permettent la stabilité de l'annite qu'en présence de 12% de $[6]Fe^{3+}$ ou de 7% de $[4]Fe^{3+}$. Les annites que nous avons étudiées (MW et CCO) conjointement par spectrométrie Mössbauer et infrarouge constituent par leur rapport $[6]Fe^{3+}/[4]Fe^{3+}$ un cas intermédiaire entre ces deux valeurs. Cela suppose une adaptation continue (dans l'intervalle 10 à 13% Fe^{3+}) de la dimension des couches Oc et Te aux conditions physique de synthèse, selon les mécanismes:



Dans les biotites ferreuses, naturelles comme de synthèse, on a souvent souligné la présence des sites vacants dans la couche octaédrique. Les mesures Mössbauer montrent le même phénomène. L'application de l'infrarouge dans le domaine de vibration des OH permet de confirmer cette présence, et la corrélation entre le taux des sites vacants et la teneur en cations $[6]M^{3+}$ déterminée par Dyar (1987) sur des biotites naturelles. Sachant que la stabilité des micas passe par l'adaptation dimensionnelle des feuillets, nous nous sommes demandé qu'elle était la relation entre les sites vacants et les cations à forte valence (Fe^{3+} et Al^{3+}).

Dans le cas des annites tamponnées par MW et CCO à 600°C, la teneur en Fe^{3+} total se situe entre 10 et 12%. Si on suppose que l'équivalent en

proportion atomique du $[4]\text{Fe}^{3+}$ est remplacé par de l'aluminium dans la couche octaédrique; théoriquement, la dimension de la couche tétraédrique augmenterait ($r_i [4]\text{Fe}^{3+} = 0.49\text{\AA}$ contre $r_i [4]\text{Al}^{3+} = 0.39\text{\AA}$) au dépens de celle de la couche octaédrique, qui elle reçoit Al ($r_i [6]\text{Al}^{3+} = 0.54\text{\AA}$ contre $r_i [6]\text{Fe}^{3+} = 0.645\text{\AA}$). Les variations des dimensions se font en sens inverse. L'écart dimensionnel doit être résorbé. Deux solutions se présentent:

☛ celle que proposent Guidotti et Dyar (1991) qui consiste à distordre les polyèdres octaédriques et tétraédriques. Cette solution est en accord avec les données de rayons X, mais n'est plus acceptable si l'on tient compte des données de l'infrarouge lointain (voir paragraphe, 1-3).

☛ la création de sites vacants qui augmenterait la dimension de la couche octaédrique (rayon hypothétique = 0.80\AA ; Guggenheim, 1984). Cette solution est forte probable car en outre elle est compatible avec le raisonnement fondée sur l'équilibre de charges de la couche octaédrique. Dans l'annite, en présence de $[6]\text{Fe}^{3+}$ et de $[6]\text{Al}^{3+}$ ($\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = 12\%$), la couche octaédrique compte 6,36 charge positives, pour une formule structurale calculée sur la base de 11 oxygènes. Afin de rétablir l'équilibre de charge à 6^+ , la structure crée des sites vacants. La présence des sites vacants résulte de contraintes structurales au même titre que Fe^{3+} et Al^{3+} .

Les sites vacants sont dispersés aléatoirement dans la couche octaédrique de l'annite (Hazen et Burnham, 1973). Sanz et al. (1984) montre que l'absorption infrarouge est insuffisante pour localiser les sites vacants dans les sites M2 ou M1. En revanche, ils démontrent par R.M.N sur une biotite naturelle alumineuse que ces derniers sont localisés préférentiellement dans M1. Notre investigation infrarouge ne nous a pas permis effectivement d'avoir des indices permettant de localiser les sites vacants. Cela ne voudrait nullement dire pour autant que le modèle adopté dans la décomposition des spectres Mössbauer est faux, car cet argument est insuffisant pour contraindre les largeurs des lignes des spectres Mössbauer d'une part, et d'autre, les résultats obtenus par Sanz et al. (1984) sont propres à cet échantillon naturel. Dans le cas contraire, quel est l'argument permettant d'extrapoler les résultats de Sanz et al. (1984) sur les autres micas trioctaédriques comme l'annite. Dyar (communication personnelle, travail en cours), les sites vacants peuvent être localisés aussi bien dans les sites M1 que dans les sites M2 dans les biotites naturelles.

+Conclusions

- En conditions hydrothermales et pour différents tampons (assemblage d'oxydes), l'oxydation des biotites ferreuses s'effectue par perte de protons (oxybiotites) et également par la création des sites vacants. Ces deux mécanismes sont accompagnés par un autre mécanisme de substitution:



- Le facteur dimensionnel, autrement dit, la structure contrôle le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et la répartition du Fe^{3+} dans les couches tétraédriques et octaédrique. Dans l'annite, la présence de Al comme les sites vacants dans la couche octaédrique résultent de contraintes structurales au même titre que le Fe^{3+} .

- La présence de l'aluminium dans le couche octaédrique modifie l'environnement des sites octaédriques ce qui serait à l'origine du troisième doublet ferreux.

1-2- Domaine de vibrations du réseau (1200-500 cm⁻¹)

C'est vers les compositions ferreuses et dans le domaine 800-550 cm⁻¹ que nous avons observé des changements notables. Les bandes concernées sont la bande 725 cm⁻¹ qui a tendance à s'élargir, et la bande 639 cm⁻¹ qui augmente relativement d'intensité lorsque les conditions deviennent oxydantes (fig. II-37). Ce sont des changements que nous retrouvons lorsque la composition du mica ferreux évolue vers celle de la sidérophylite. La bande à 725 cm⁻¹ est attribuée à une vibration Al-O₁. Elle apparaît unique et dissymétrique dans l'annite synthétisée dans des conditions réductrices, et éclate en deux bandes très faiblement résolues dans l'annite tamponnée par NNO. Ce phénomène est dû à l'hétérogénéité de la composition de la couche octaédrique qui compte davantage de sites vacants et de Fe³⁺ et Al³⁺.

1-3- Domaine des vibrations K-O (200-50 cm⁻¹)

Seule l'annite a fait l'objet des acquisitions infrarouge dans ce domaine de fréquence (fig. II-38). Les spectres ne montrent pas de variations significatives de fréquences des vibrations du potassium. La fréquence de vibration K-O (Mode III, Ishii et al, 1967) est située à 66 cm⁻¹ quelque soient les conditions de synthèse. La géométrie du site alcalin se montre peu sensible aux variations chimiques locales que nous avons relevées par spectrométrie Mössbauer et par infrarouge dans le domaine de fréquences 3800-3200 cm⁻¹ et 1200-500 cm⁻¹. Ce résultat est inattendu si l'on tient compte des variations de la teneur en Fe³⁺ déterminées par Mössbauer, de la chimie locale et des résultats des travaux de Prost et Laperche (1990). L'application de la relation de Schroder (1990) modifiée par Laperche (1991) pour estimer la teneur en Fe³⁺ donne une valeur différente de celles que nous avons mesurées par spectrométrie Mössbauer:

$$V_K = 59.68 + (12.59 \times Al^{3+}) + (15.71 \times Fe^{3+}) - (1.32 \times Fe^{2+}) + (4.63 \times Mg^{2+}) + (0.47 \times F^-).$$

$$V_K = 59.68 + (15.71 \times Fe^{3+}) - (1.32 \times Fe^{2+}) = 66 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_K = 59.68 + (15.71 \times z) - (1.32 \times (6 - z)) = 66 \text{ cm}^{-1}$$

$z = 0,83$, ce qui représente approximativement 13% de [6]Fe³⁺ alors que les valeurs mesurées varient entre 9 à 14% selon les conditions de synthèse. Au-delà de cette différence que l'on peut supposer minime, dans le cas précis

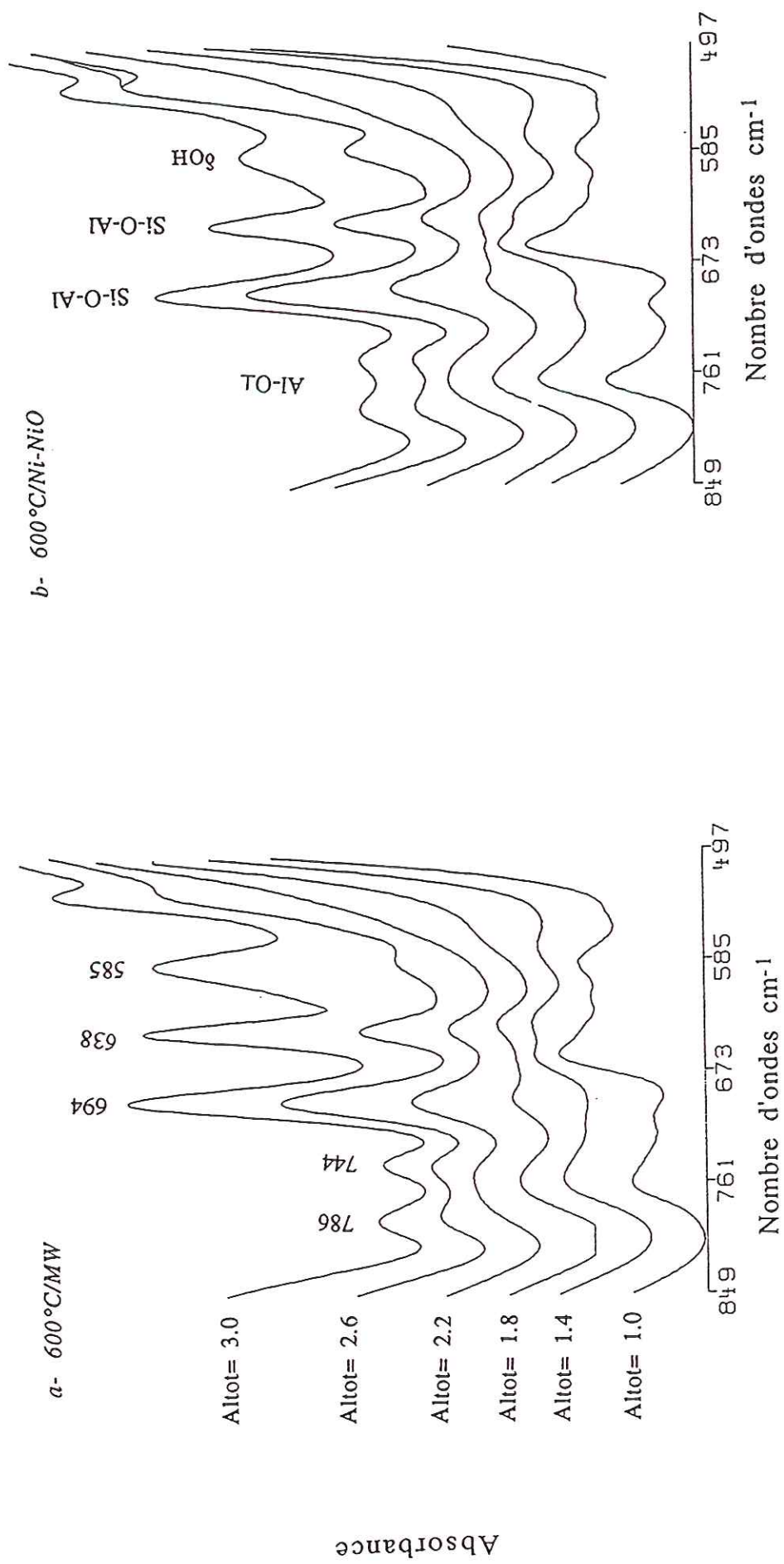


Figure II-36

Specires infrarouge dans le domaine (1200-500 cm⁻¹) obtenus sur des micas appartenenant au joint annite-sidérophyllite:

a- 600 C/MW

b- 600 C/NNO

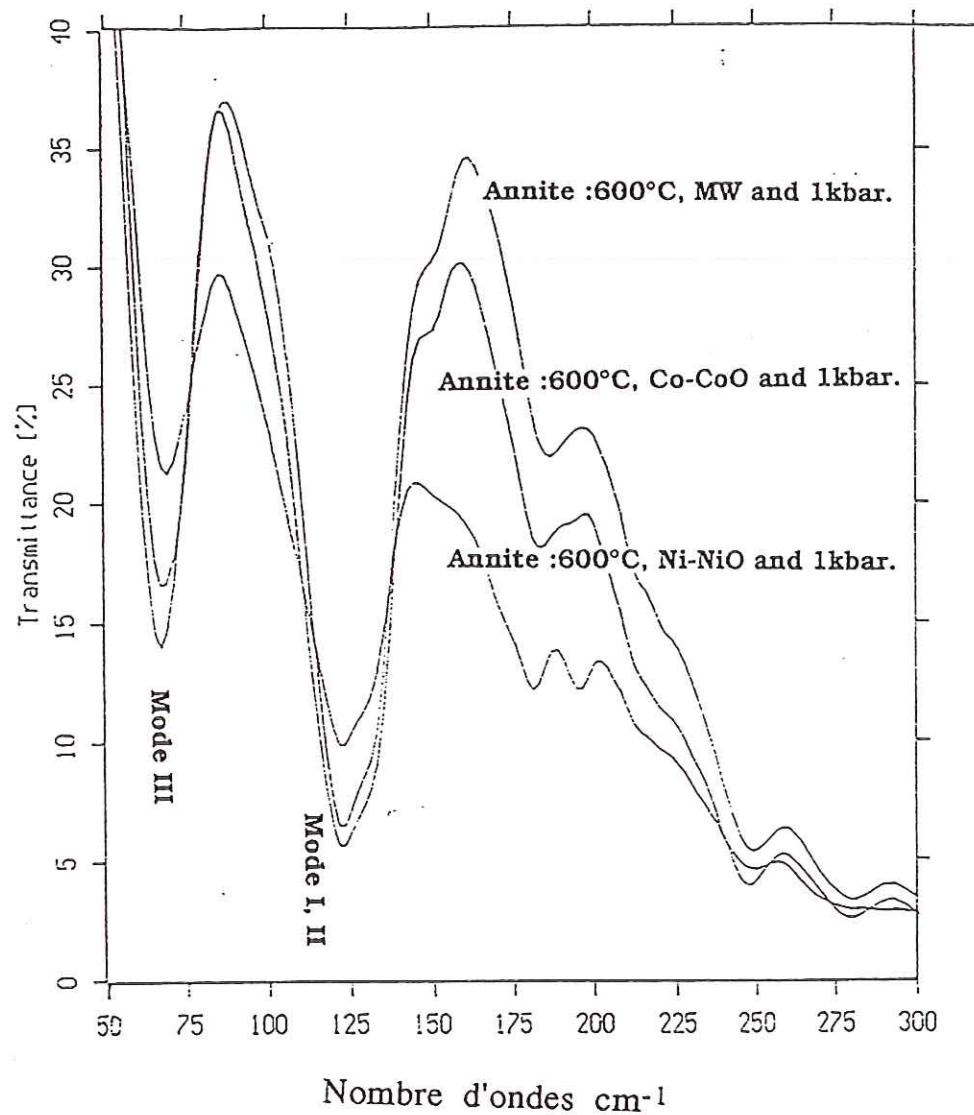


Figure II-37

Spectres infrarouge lointain de l'annite:

a- 600°C, MW

b- 600°C, CCO. c- 600°C, NNO

de l'annite, elle est très approximative, car d'une part, son calcul suppose que Fe^{3+} est totalement octaédrique et d'autre part ignore la présence, dans le cas de l'annite, de $[\text{6}]\text{Al}^{3+}$:

1-4- Conclusions

a- Le domaine $850\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ n'est pas aussi "stérile" que l'on pouvait supposer. Nous avons constaté des variations significatives de l'intensité des bandes Al-O et Si-O-Al avec les conditions de cristallisation en parfait accord avec les résultats obtenus dans le domaine des elongations OH et les résultats obtenus par Mössbauer.

b- Dans le domaine $200\text{-}50\text{ cm}^{-1}$, les variations de fréquences sont peu significatives de l'état d'oxydation de l'annite.

2- Effet de la température- $f\text{O}_2$

*Domaine alumineux (joint annite-sidérophyllite): 720°C ,
 600°C , MW et 500°C , 600°C , NNO*

2-1- Domaine ($3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$)

Nous n'avons pas constaté de variation significative à l'échelle de l'augmentation de $f\text{O}_2$ induite par la température. La bande V_c comme la bande I_a perdent au contraire relativement de leur intensité dans la série tamponnée par MW, 720°C (fig. II-38), alors que dans les annites tamponnées par NNO, ces deux bandes marquent en apparence une tendance inverse (fig. II-39). Rappelons que l'annite synthétisée à 600°C -NNO est à la limite de son domaine de stabilité.

La température semble donc avoir peu d'effet sur l'état d'oxydation des micas par comparaison à l'effet de l'assemblage tampon.

2-2- Domaine ($1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$)

Seules les bandes Al-O1 et Si-O-Al sont susceptibles de traduire les variations chimiques dues à l'état d'oxydo-réduction de la synthèse. Dans les deux séries de synthèse (fig. II-40), les deux bandes ont gardé sensiblement la même intensité.

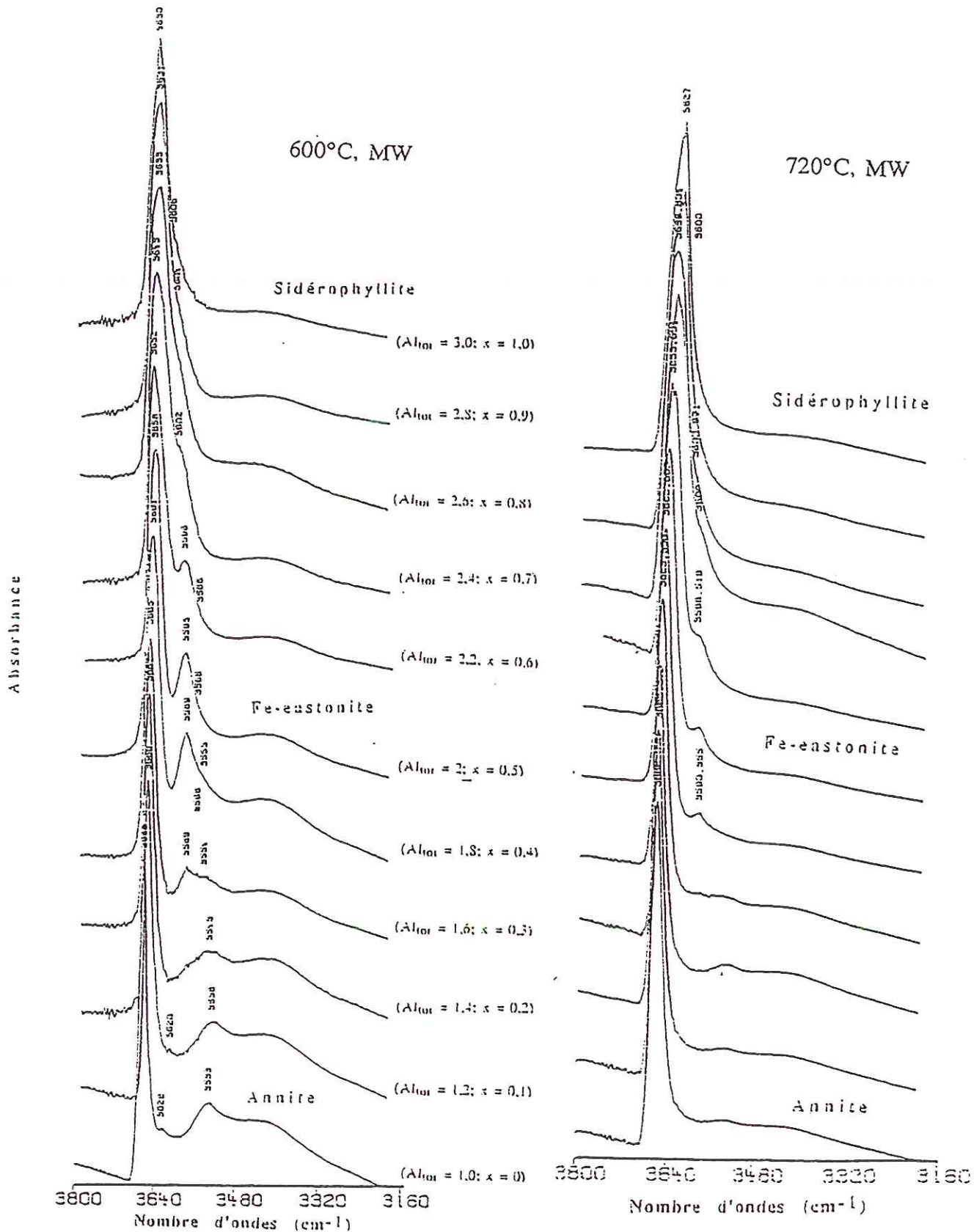


Figure II-38

Spectre infrarouge obtenus dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles le long du joint annite-sidérophyllite:

a- 600°C, MW et 1kbar.

b- 720°C, MW et 1kbar.

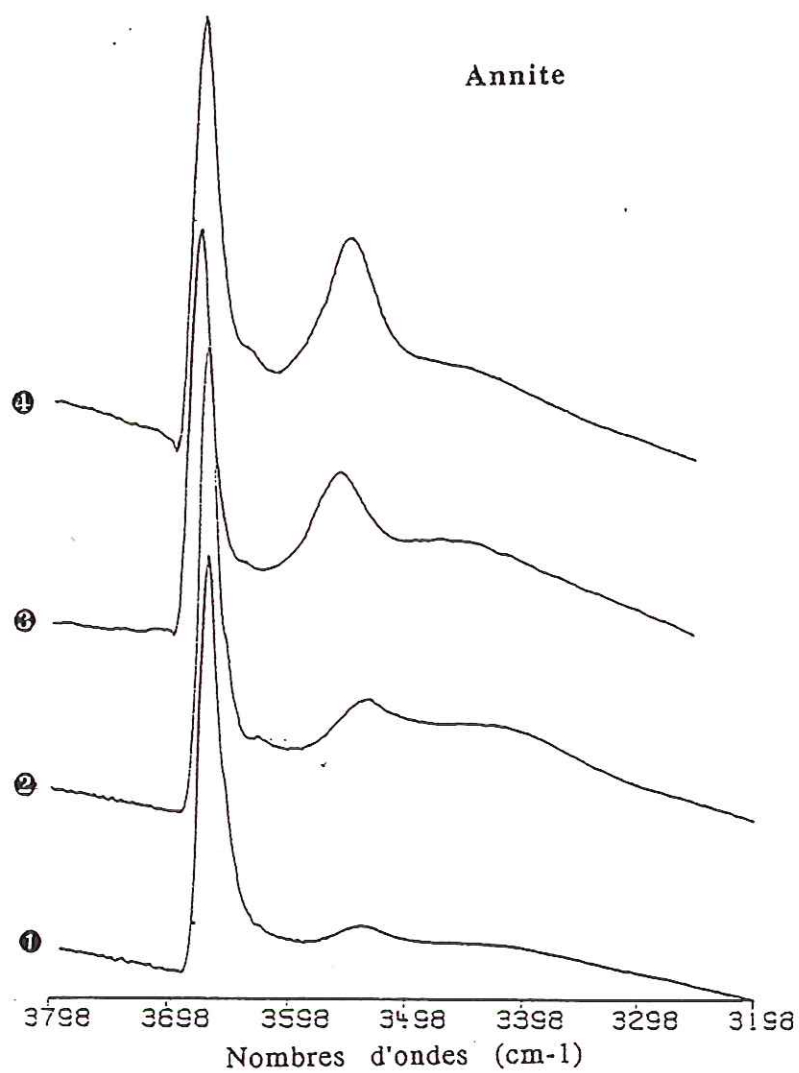


Figure II-39

Spectres infrarouge dans le domaine (3800-3200 cm^{-1}) obtenus sur des annites synthétisées dans les conditions:
 1-720°C, 2- 600°C, MW et 1kbar.
 3- 500°C, 4- 600°C, NNO et 1kbar.

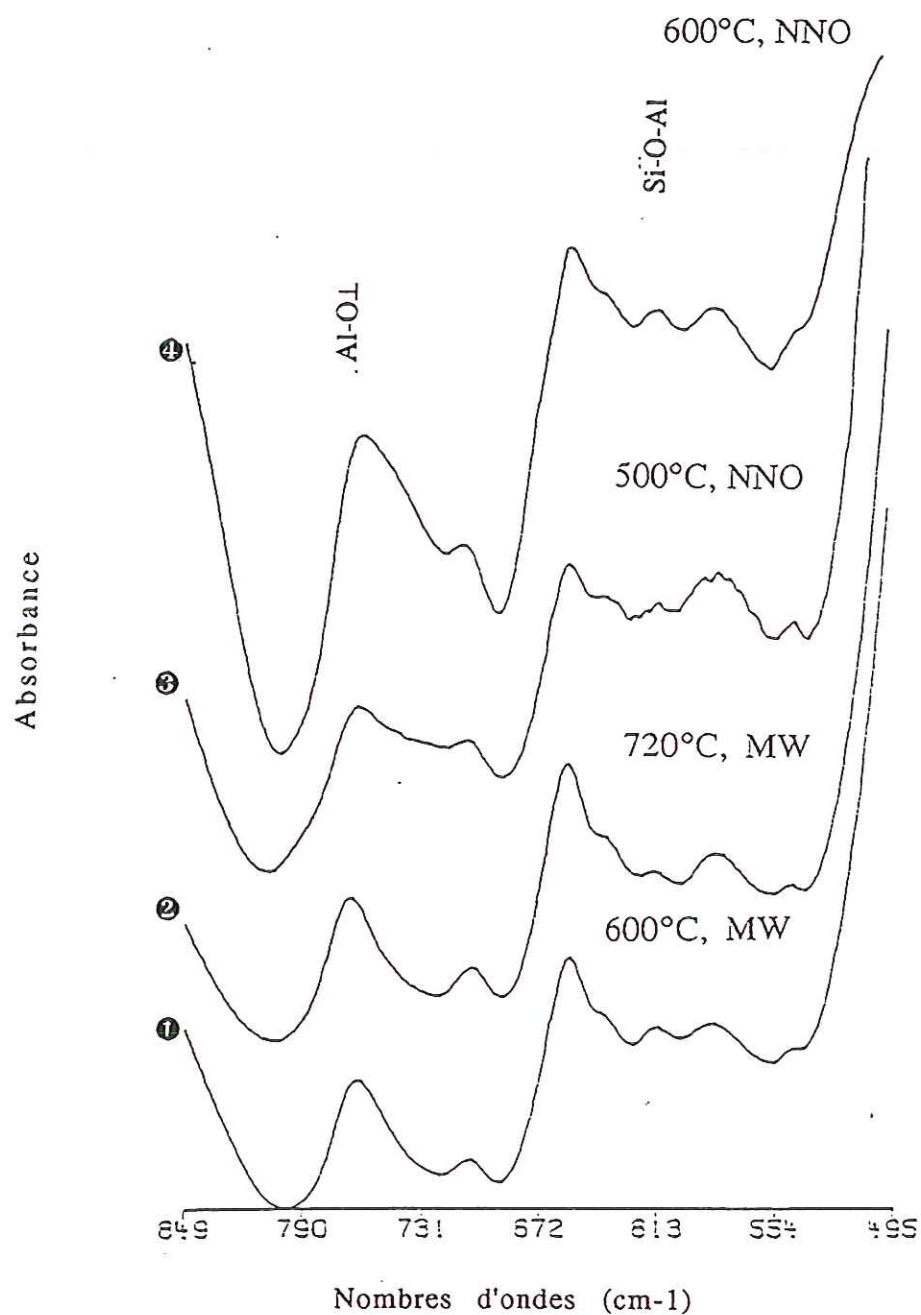


Figure II-40

Spectres infrarouge dans le domaine (850-500 cm^{-1}) obtenus sur des annites synthétisées à

1- 600°C, 2- 720°C, MW et 1kbar.

3- 500°C, 4- 600°C, NNO et 1kbar.

2-3- Conclusion

Nous avons démontré auparavant par les rayons X, puis par Mössbauer et maintenant par infrarouge que l'effet de la température est négligeable devant la nature de l'assemblage tampon, sur l'état d'oxydation des biotites. Malgré le nombre limité de conditions expérimentées, nous avons pu démontrer que l'effet de la température sur la composition des biotites ferreuses en conditions hydrothermales est différent de celui qui se produit sous vide ou à l'air libre. Dans les deux séries de synthèses tamponnées par MW (fig. II-38, 39) comme celles de Rebbert (1986) ou de Redhammer et al. (1993), la teneur diminue légèrement lorsque les conditions deviennent théoriquement oxydantes. Ce résultat laisse penser que le mécanisme d'oxydation des biotites ferreuses dans ces conditions est également différent de ceux que nous avons décrits pour différents tampons. Rebbert (1986) a suggéré un rééquilibrage en oxygène de la structure du mica sans que ce dernier fasse intervenir le groupement hydroxyle. Nous nous associerons à cette suggestion sous réserve d'effectuer des analyses de l'eau structurale dans le cas de nos synthèses.

Ericsson et al. (1992), ont chauffé des biotites naturelles dans des perlithes à 700°C et 900°C à 1 atm. Les mesures Mössbauer réalisées sur ces biotites ont montré une diminution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à 900°C. Annersten (1968) a aussi rapporté un cas similaire avec des biotites naturelles dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ avoisine 2,5% dans un assemblage à hématite et 15% dans des biotites coexistant avec de la magnétite. Cette diminution est expliquée comme étant le résultat de la diminution de l'activité de l'eau dans le premier cas ou de la précipitation du fer dans le second ce qui déplacerait la réaction d'oxydation dans le sens : $\text{e}^- + \text{H}^+ + \text{O}^{2-} + \text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{OH})^-$. Cela suppose que le mécanisme d'oxydation des biotites s'effectue par déprotonation. Il en résulte que l'oxydation des biotites en fonction de la température, pour un même assemblage tampon et en conditions hydrothermales est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs mécanismes dont l'un résulte de facteurs dimensionnels comme on le verra ci-après dans le chapitre III.

Chapitre III

*Substitution OH => F et stabilité relative
des micas trioctaédriques dans le système:*

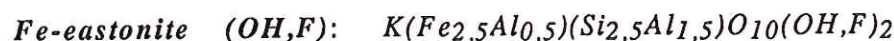
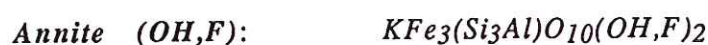
K₂O-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-HF.

I- RÉSULTATS DES OBSERVATIONS OPTIQUES ET DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

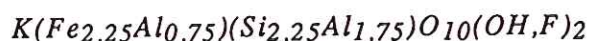
+Rappel

Outre les particularités cristallographiques qui seront mises en évidence au fur et mesure que nous nous avancerons dans cette seconde partie, il faut rappeler que l'idée principale est de montrer comment la structure peut régir la substitution OH => F et influencer sur les stabilités relatives des micas étudiés.

Trois compositions cationiques appartenant au joint annite-sidérophyllite ont été retenues:



Es: composition intermédiaire entre Fe-eastonite et sidérophyllite:



Trois conditions de température et de fO_2 ont été explorées, sous une pression d'eau constante de 1kbar.

L'effet de la fugacité d'oxygène a été étudié à la température constante de 600°C, avec les tampons NNO et MW. L'effet de la température a été analysé à 600°C et 720°C, en présence du seul tampon MW.

+Remarque

X_F : représente le rapport F/OH+F nominal dans les micas étudiés. Quelques analyses du fluor ont été réalisées sur les produits de synthèse (annite, 720°C, MW, tab. III-1, annexe) afin de vérifier la stoechiométrie de départ en fluor. Les analyses ont été effectuées par voie humide, après fusion alcaline.

+Résultats expérimentaux

1- Effet de la fugacité d'oxygène

1-1- 600°C, MW

1-1- Annite (OH,F)

Toutes les compositions situées dans l'intervalle ($0 \leq X_F \leq 0.4$) ont donné une phase unique, l'annite (Planche III-1: photos. 1, 2 et 3, annexe). Au-delà de $X_F = 0,4$, nous avons constaté que le mica est associé

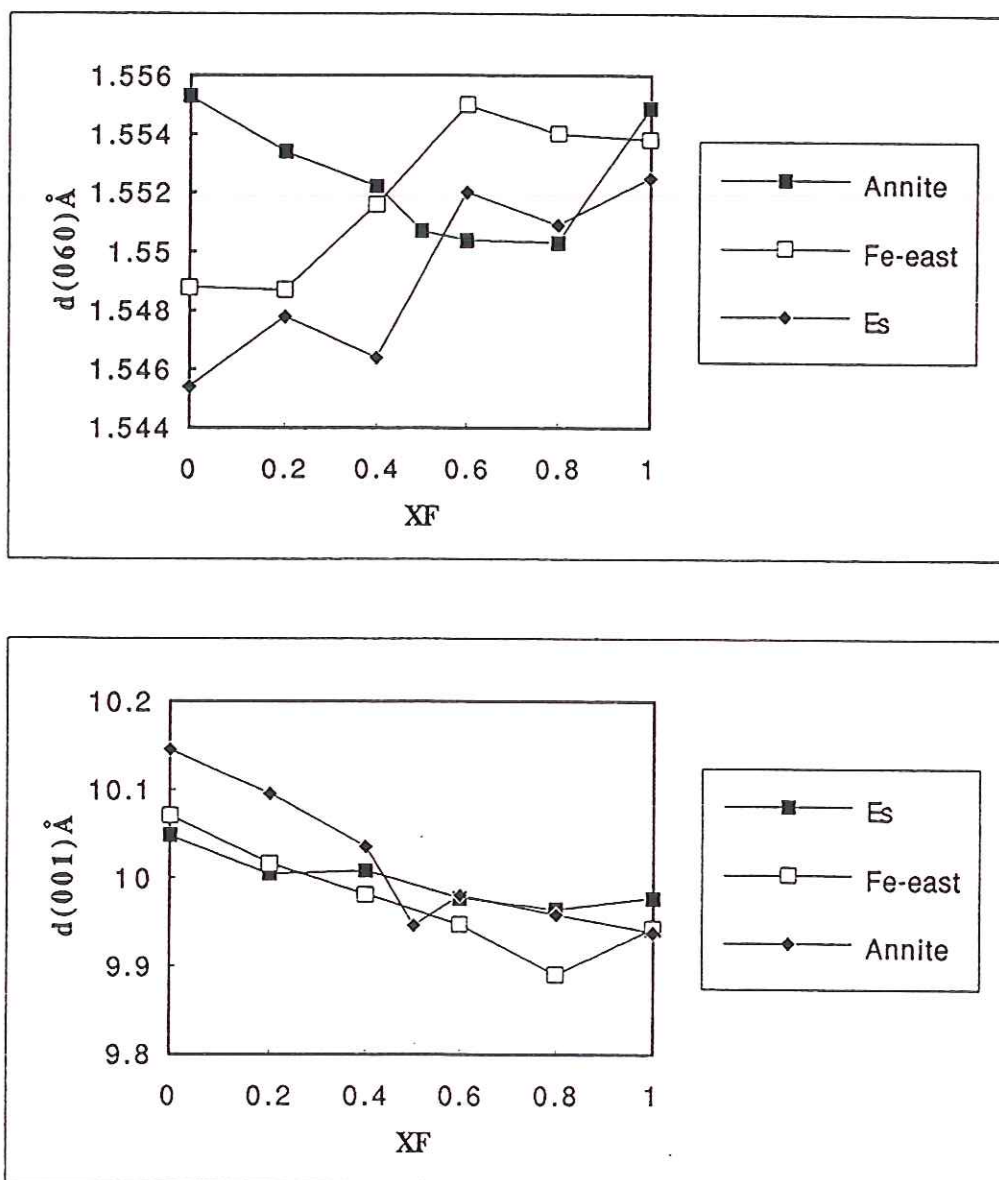


Figure:III-1

Évolution des distances réticulaires $d(060)$ et $d(001)$ en fonction du rapport XF dans les micas étudiés (annite, Fe-eastonite et Es: 600°C, MW)

à du quartz, de la topaze, du verre, et de la magnétite pour les compositions les plus riches en fluor (tab. III-2, annexe). Au pôle annite-(F), le quartz est très altéré alors que la proportion et la taille des cristaux de topaze augmentent. Sous microscope, en lumière naturelle, la topaze se présente en fines baguettes monoréfringentes ne dépassant pas $1\mu\text{m}$ de diamètre sur 5 à 6 de longueur (planche III-3, photo 1). Le quartz est bipyramidé, les dimensions sont de 20 à 30 μm de longueur sur 5 à 8 μm de diamètre, il est généralement recouvert de paillettes de micas (planche III-3, photo 1). Vers le pôle annite-(F), nous avons également rencontré des phases d'indice très faible qui seraient, comme l'avaient indiqué Munoz et Ludington (1974), du verre (planche III-3, photo 2). Sur les diffractogrammes de rayons X, la topaze a été identifiée. Il nous a été impossible d'avoir une idée sur le rapport X_F de la topaze selon la méthode de Ribbe et Rosenberg (1971) fondée sur la diffraction des rayons X, car la réflexion (021) de la topaze et celle du plan (-112) de l'annite se superposent.

Le mica est la phase prépondérante quelque soit X_F . La texture est celle que nous avons décrite dans le système sans fluor: se sont des petites paillettes enchevêtrées dont la taille des cristallites ne dépasse pas 1 à 2 μm en moyenne. A mesure que X_F nominal augmente, le mica devient plus verdâtre. On note par ailleurs que les distances réticulaires $d(001)$ comme $d(060)$ marquent une diminution progressive en fonction X_F avec une rupture de pente vers $X_F = 0,5$ (fig. III-1 a et b).

1-2- *Fe-eastonite* (OH,F)

Les compositions $X_F = 0$ et 0,2 donnent une phase unique, le mica. Il est de couleur vert-clair en raison de la substitution d'une partie du fer par de l'aluminium. Lorsque la composition s'enrichit en fluor, pour $X_F > 0,2$, nous avons observé une cristallinité nettement meilleure et la présence d'une seconde texture qui consiste en des agrégats en sphérules creuses enveloppés de cristaux de mica de dimensions très petites $< 0,5\mu\text{m}$ (planche III-2, photo 2 et 3). Du quartz en très faible quantité, et du verre ont été identifiés dès la composition $X_F = 0,4$. Au-delà, l'assemblage stable est mica + topaze + verre (tab. III-2, annexe). La distance réticulaire $d(060)$ varie très peu, ensuite, à partir de $X_F = 0,2$, $d(060)$ augmente pour atteindre des valeurs typiques de micas riches en fer (fig. III-1 a). $d(001)$ marque au contraire une légère diminution, puis à partir de $X_F = 0,2$, les distances réticulaires diminuent

également pour atteindre des valeurs très proches de celles obtenues au-delà du domaine monophasé dans le cas de l'annite (fig. III-1 b).

1-3- *Es (OH,F)*

C'est à partir de $X_F = 0,4$ que nous avons observé l'apparition du verre. A $X_F = 0,6$, l'assemblage stable comprend du mica, du verre et de la topaze (tab. III-2). Pour les compositions encore plus riches en fluor, nous avons également noté la présence d'une phase très rare que nous n'avons pas pu identifier par diffraction de rayons X (planche III-3 photo 3) et dont la composition est essentiellement alumino-silicatée (analyses ponctuelles par EDS couplée au microscope à balayage). Le mica est sous forme de petites paillettes hexagonales de quelques microns et également sous forme de petites paillettes agglomérées en sphérules pouvant atteindre 40 μm . $d(060)$ marque une rupture de pente à partir de $X_F = 0,2$, puis augmente pour atteindre des valeurs typiques de micas riches en fer (fig. III-1 a).

1-2- 600°C, NNO

2-1- *Annite (OH,F)*

Dans ces conditions, rappelons-nous, la composition annite a produit un assemblage polyphasé mica + magnétite + sanidine. Lorsque la composition s'enrichit en fluor, nous avons constaté que la proportion de la sanidine et de la magnétite diminuaient progressivement pour disparaître à partir de $X_F = 0,5-0,6$ (fig. III-2). Au-delà, vers les compositions plus riches en fluor, l'assemblage stable comporte outre le mica, du quartz et de la topaze (planche III-4). Au pôle fluoré, la proportion de topaze et de verre devient très importante alors que le quartz paraît très altéré. L'assemblage stable est mica + topaze + quartz + verre avec localement quelques grains de magnétite (tab. III-3, annexe).

2-2- *Fe-eastonite et Es (OH,F)*

Mises à part les distances réticulaires qui sont différentes en raison de l'état d'oxydation de ces micas et donc de la teneur en Fe^{3+} (fig. III-3), nous avons obtenu les mêmes assemblages de phases que dans les conditions précédentes avec une quantité plus importante de topaze et de quartz, certainement en liaison avec la teneur en Fe^{3+} (tab. III-3, annexe).

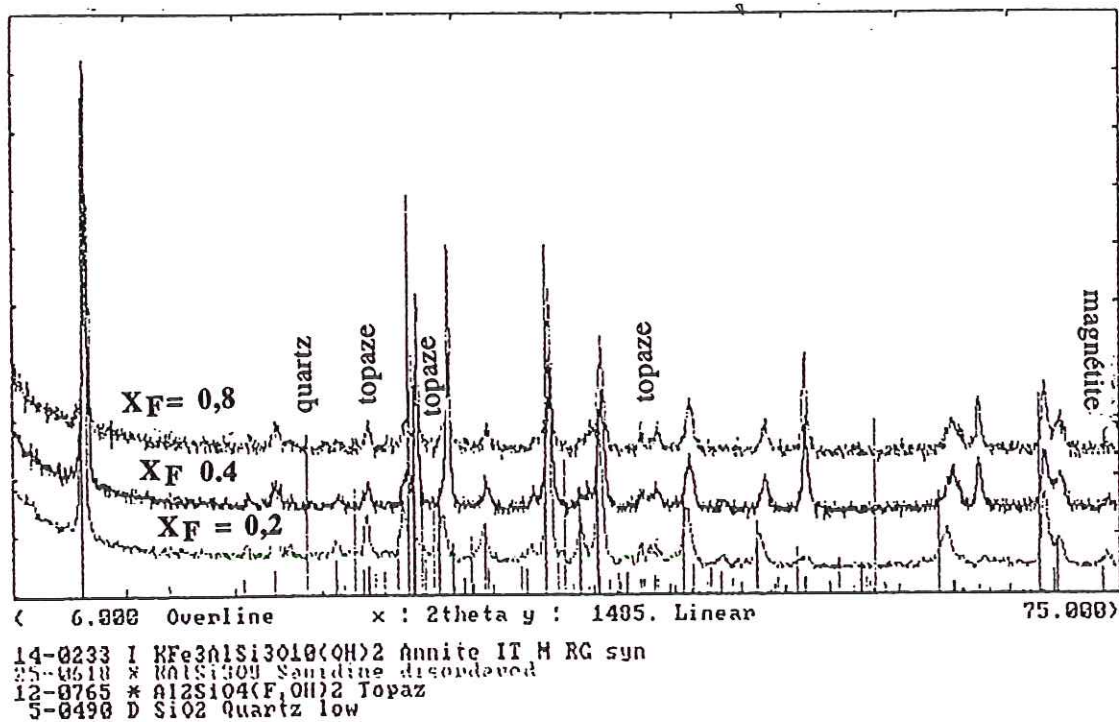


Figure III-2

Diffractogrammes de rayons X de trois micas appartenant au joint annite-(OH,F) acquis dans le domaine angulaire $5^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$. Ils sont présentés afin de traduire la difficulté que nous avons rencontrée dans l'identification des phases associées au mica. L'apparition des phases et l'évolution de leurs proportions en fonction de X_F ont été facilitées par l'observation au microscope.

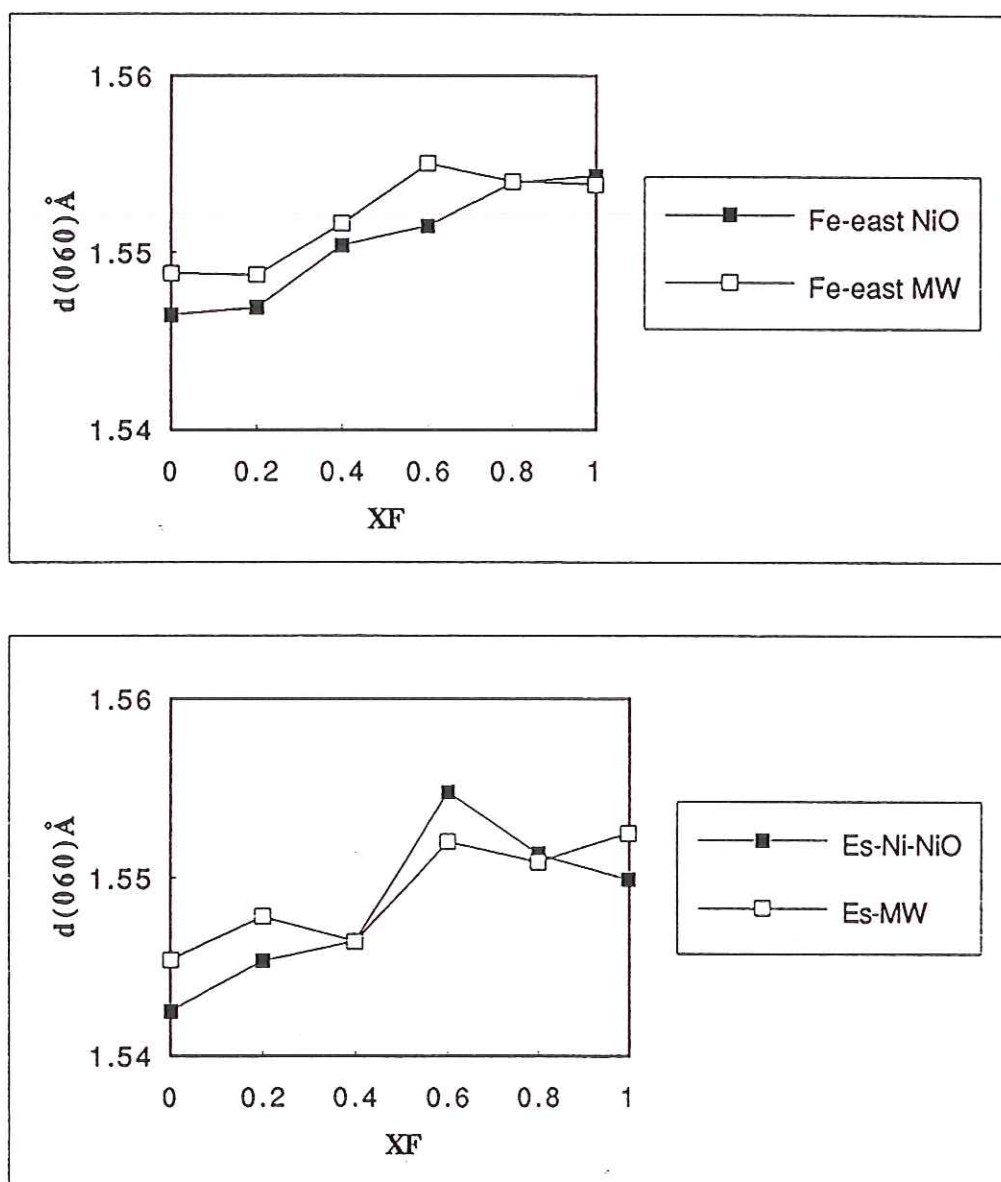


Figure III-3

Comparaison de l'évolution des distances réticulaires $d(060)$ et $d(001)$ en fonction de X_F dans la Fe-eastonite et Es obtenues à:

1- 600°C, MW

2- 600°C, NNO

1-3- Discussion

Nous avons souligné auparavant, dans le chapitre II (volet I), qu'à 600°C, avec le tampon NNO, la composition correspondant au pôle annite-(OH) ne donnait pas une phase unique. Ce résultat est en contradiction avec les données de Eugster et Wones (1962) et avec celles obtenues à 605°C, en présence d'un tampon de f_{HF} (wollastonite, fluorine et quartz) et de fO_2 (NNO) par Munoz et Lunington (1974). Bien que les quantités de sanidine et de magnétite ne dépassent pas quelques pourcents, nous avons conclu que dans nos conditions expérimentales nous sommes à la limite du champ de stabilité de l'annite. Les expériences que nous avons effectuées dans les mêmes conditions en présence du fluor ont eu pour but de vérifier, s'il existe, un effet stabilisateur de cet anion à température et fugacité d'oxygène constantes. Les résultats que nous venons de décrire ne nous ont pas permis, pour aucune des compositions étudiées de vérifier cet effet stabilisateur. Nous avons constaté par ailleurs que l'évolution de l'assemblage des phases associé au mica dépend étroitement de la teneur en fluor. Cette évolution est en accord avec les relations de phases dans le système : $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{-1}$ et : $K_2O-CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-MnO-BeO-W_2O_3-H_2O-F_2O_{-1}$ établies par Burt (1981, fig. III-4 a et b).

Pour les compositions alumineuses, Fe-eastonite et Es (OH,F), à 600°C, NNO, nous nous sommes aperçu qu'au-delà de $X_F = 0,2$ la substitution $OH \Rightarrow F$ n'est plus homogène. Cela se traduit par la déviation de la composition du mica (par rapport à la composition de départ) et la cristallisation du quartz, de la topaze, etc. La cristallisation de la topaze n'est pas de toute évidence le résultat de l'utilisation du fluorure d'aluminium dans les produits de départ comme l'ont suggéré Reider (1971) et Levillain (1979). La cristallisation de la topaze est vraisemblablement due à un effet de saturation du milieu en fluor.

Dans la première série d'expériences, les conditions d'oxydo-réduction des synthèses sont comparativement réductrices (600°C et MW). La substitution $OH \Rightarrow F$ dans l'annite est continue jusqu'à $X_F = 0,4$. Au-delà, nous avons constaté la présence du verre, du quartz et de la topaze dans des proportions beaucoup plus faibles que dans le cas des expériences réalisées avec NNO. Le rapport X_F obtenu paraît en accord avec ceux obtenus dans les expériences d'équilibre effectuées en présence de tampons de f_{HF} et de fO_2 par Munoz et Lunington (1974).

Dans le cas des compositions alumineuses, l'étendue de la substitution $OH \Rightarrow F$

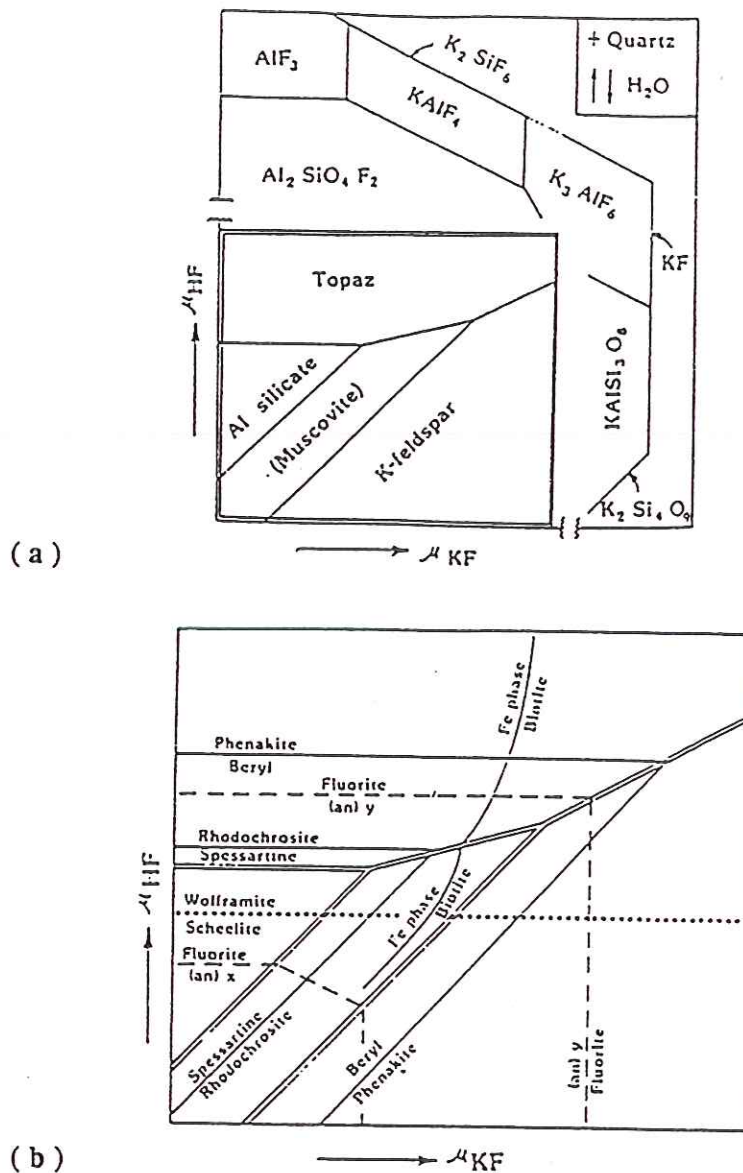


Figure III-4

Equilibres de phases dans le système $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O$ (a) et également en présence de Ca, Fe, Mn, W et Be (b) en fonction des potentiels μ_{HF} et μ_{KF} chimiques à T, P, μ_{SiO_2} , μ_{H_2O} , μ_{CO_2} , μ_{O_2} et μ_{S_2} constants d'après Burt (1981).

est limité au rapport $X_F = 0,2$. L'état d'oxydation du mica semble peu affecter l'extension la substitution $OH \Rightarrow F$ dans les compositions alumineuses.

Si nous considérons l'évolution de la distance réticulaire $d(060)$ en fonction de X_F , deux remarques importantes se dégagent:

☛ la limite de la solution solide entre les pôles hydroxylé et fluoré se traduit par une rupture de pente pour $X_F = 0,4-0,6$, dans l'évolution de $d(060)$ en fonction de X_F .

☛ l'évolution de $d(060)$ est similaire dans le cas de l'annite et de la Fe-eastonite, mais diamétralement opposée dans le cas de Es (OH,F).

2- Effet de la température

2-1- 600°C et MW (voir I-1-a)

2-2- 720°C et MW

2-1- Annite (OH,F)

La substitution $OH \Rightarrow F$ dans ces conditions est sensiblement plus étendue que dans les conditions précédentes (600°C et MW). Dans l'intervalle de composition ($0 \leq X_F \leq 0,5$), nous n'avons obtenu pratiquement que du mica (planche III-7). A $X_F = 0,6$, nous n'avons observé quelques grains de quartz dont la proportion ne dépasse pas 2 à 3%. C'est à partir de $X_F = 0,8$ que nous avons observé de la topaze, du verre, du quartz et de très rares grains de magnétite. Au pôle fluoré, $X_F = 1$, l'assemblage stable comporte beaucoup de verre et de topaze et très peu de magnétite, le quartz est quasiment absent (tab. III-4, annexe). Dans le domaine monophasé, le mica présente une texture très fine et une cristallinité médiocre. Sous le microscope, il se présente sous forme de touffes de paillettes de couleur verte plus intense que dans les conditions précédentes, et davantage lorsque le rapport X_F augmente dans le mica. Les analyses chimiques réalisées sur ces micas ont montré que aussi bien dans le domaine monophasé qu'en dehors de ce domaine, la stoechiométrie en fluor est respectée (tab. III-1). L'évolution des distances réticulaires $d(060)$ et $d(001)$ est analogue à celle observée dans les expériences précédentes (fig. III-5).

2-2- Fe-eastonite et Es

Encore une fois, mis à part l'état d'oxydation des ces micas qui de toute évidence sont pauvres en Fe^{3+} , la cristallinité et la taille des cristaux qui sont

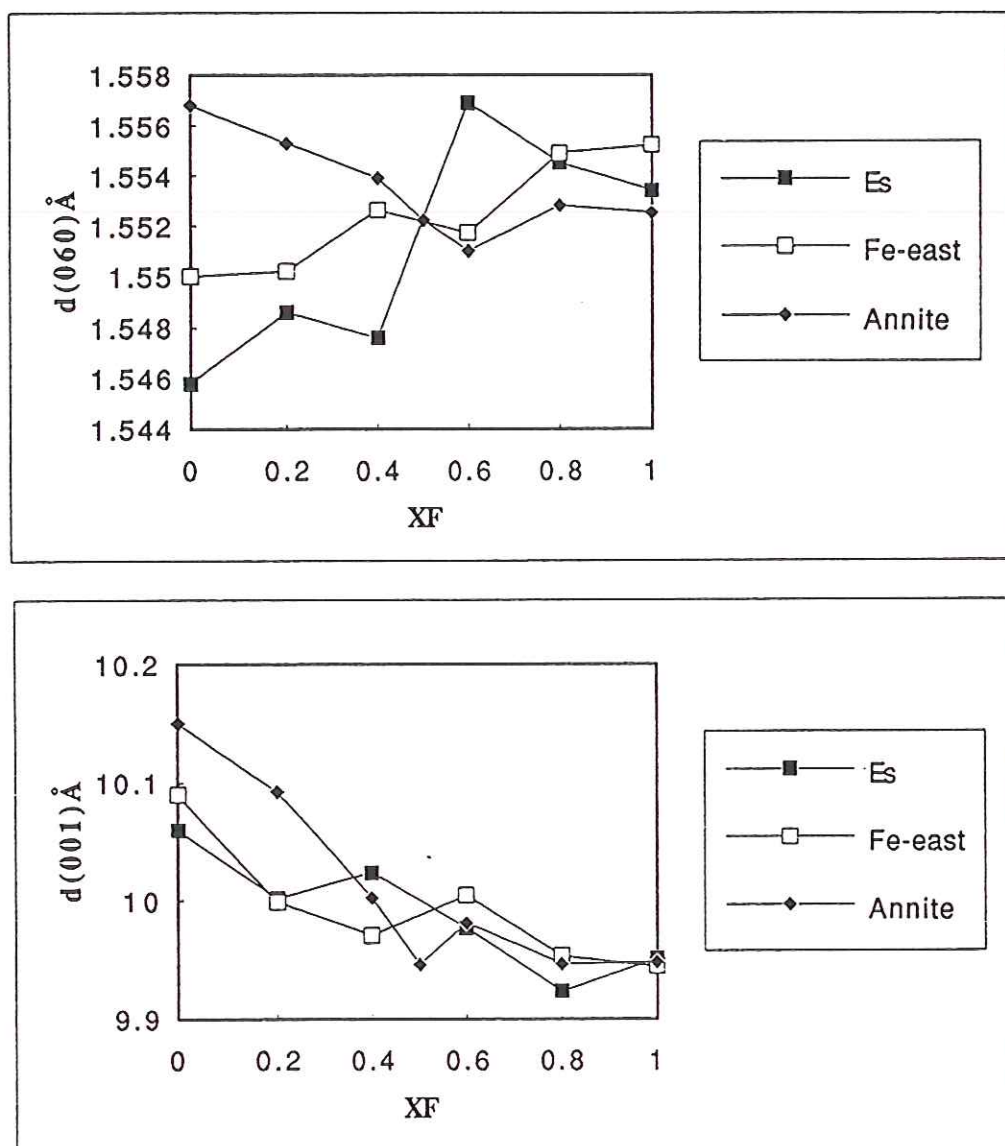


Figure III-5

Évolution des distances réticulaires $d(060)$ et $d(001)$ en fonction du rapport X_F dans les micas étudiés (annite, Fe-eastonite et Es: 720°C, MW).

très faible (planche III- 5 et 6), nous n'avons pas remarqué de changements notables. Le maximum de substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ demeure voisin de $X_{\text{F}} = 0,2$ et probablement au maximum $X_{\text{F}} = 0,25$ à $0,3$. Les distances réticulaires $d(060)$ et $d(001)$ montrent une évolution similaire à celle observée dans les conditions précédentes avec comme précédemment une évolution contrastée des distances réticulaires en fonction de X_{F} pour la composition Es, par rapport à l'annite et à la Fe-eastonite (fig. III-5 a et b).

2-3- Discussion

Par comparaison avec les expériences précédentes (à 600°C et MW), la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ dans l'annite est significativement plus étendue à 720°C et MW. Rappelons que dans ces conditions, les spectrométries Mössbauer et infrarouge ont montré que ce mica, sous la forme hydroxylée, est pauvre en Fe^{3+} et en sites vacants. L'état d'oxydation de ces micas pourrait jouer un rôle important dans la fixation du fluor à la place des groupements hydroxyles, ou du moins dans sa répartition.

Dans le cas des Al-biotites, le maximum de substitution de $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ semble fixé au rapport $X_{\text{F}} = 0,2$. Cependant, nos observations au microscope laissent supposer que la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ est fort probablement plus étendue que $X_{\text{F}} = 0,2$. La proportion très faible du verre associé au mica, pour le rapport nominal $X_{\text{F}} = 0,4$, suggère que $0,2 \leq X_{\text{F}} \leq 0,25-0,3$. Par ailleurs, les assemblages de phases associés au mica sont identiques à ceux dans les expériences réalisées à 600°C et MW.

Le rapport X_{F} atteint $0,5$ dans le cas de l'annite et $0,2$ à $0,25$ ou $0,3$ dans la cas des compositions alumineuses (Fe-eastonite et Es). Au-delà, il cristallise des micas fluorés en présence de quartz, de topaze et de spinelle. Ce résultat est partiellement en accord avec ceux obtenus dans les expériences d'équilibre dans le même système en présence d'un tampon de fugacité de HF, (Munoz et Ludington 1974, tab. III-1). La Fe-eastonite, comme Es, ne peuvent piéger le fluor au-delà de $X_{\text{F}} = 0,2$ à $0,3$. Dans les biotites naturelles, à quelques exceptions près, comme les biotites des rhyolites des montagnes de Honeycomb (Nash, 1993), il existe en effet une anti-corrélation entre la teneur en aluminium et celle du fluor (fig. III-6), l'évolution des distances réticulaires $d(001)$, $d(060)$ mesurées et dans l'évolution des paramètres de maille calculés.

| Run no. | Buffer† | Temp (°C) | Time (days) | Initial composition†† | Final composition††† | | log K |
|-----------|------------------|-----------|-------------|-----------------------|----------------------|--------|-------------|
| | | | | | % F in mica | F/F+OH | |
| FAN-15 | FMQ,OH(AFSQ,OHF) | 702 | 17 | OH-An | 3.2 ± 0.3** | 51 ± 6 | 2.25 ± 0.18 |
| FAN-16 | FMQ,OH(AFSQ,OHF) | 698 | 16 | F-An | 3.7 ± 0.3** | 59 ± 5 | 2.42 ± 0.18 |
| FAN-103 | NNQ,OH(AFSQ,OHF) | 680 | 19 | OH-An | 3.2 ± 0.3 | 51 ± 6 | 2.36 ± 0.19 |
| FAN-115 | FMQ,OH(AFSQ,OHF) | 671 | 57 | F-An | 2.73 ± 0.15 | 43 ± 3 | 2.26 ± 0.18 |
| FAN-116 | NNQ,OH(AFSQ,OHF) | 625 | 58 | OH-An | 2.53 ± 0.15 | 40 ± 3 | 2.44 ± 0.19 |
| FAN-41 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 601 | 31 | OH-An | 3.0 ± 0.3** | 48 ± 6 | 2.60 ± 0.21 |
| FAN-42 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 601 | 31 | F-An | 3.4 ± 0.3** | 52 ± 6 | 2.67 ± 0.22 |
| FAN-47 | FMQ,OH(AFSQ,OHF) | 550 | 42 | OH-An | 2.4 ± 0.3** | 38 ± 5 | 2.83 ± 0.23 |
| FAN-46 | FMQ,OH(AFSQ,OHF) | 550 | 42 | F-An | 2.3 ± 0.3** | 36 ± 5 | 2.80 ± 0.22 |
| FAN-19 | NNQ,OH(WFQ,OHF) | 697 | 11 | F-An | 0.8 ± 0.2** | 12 ± 3 | 2.34 ± 0.14 |
| FAN-50 | FMQ,OH(WFQ,OHF) | 607 | 29 | OH-An | 0.6 ± 0.2** | 9 ± 3 | 2.64 ± 0.19 |
| FAN-79 | NNQ,OH(WFQ,OHF) | 551 | 31 | OH-An | 0.45 ± 0.2** | 6 ± 3 | 2.78 ± 0.23 |
| FAN-114 | FMQ,OH(WFQ,OHF) | 454 | 85 | OH-An | 0.25 ± 0.05 | 3 ± 1 | 3.13 ± 0.28 |
| LSidX-21 | C,CH(WFQ,OHF)* | 738 | 26 | F-Sid | 0.9 ± 0.2 | 13 ± 3 | 2.10 ± 0.17 |
| LSidX-21a | C,CH(WFQ,OHF)* | 736 | 28 | OH-Sid | 0.8 ± 0.2 | 11 ± 3 | 2.03 ± 0.17 |
| LSidX-20 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 700 | 36 | F-Sid | 4.1 ± 0.2 | 62 ± 4 | 2.35 ± 0.19 |
| LSidX-16 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 693 | 32 | OH-Sid | 3.3 ± 0.2 | 50 ± 4 | 2.17 ± 0.18 |
| LSidX-22 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 597 | 96 | F-Sid | 2.9 ± 0.2 | 44 ± 3 | 2.56 ± 0.20 |
| LSidX-23 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 597 | 96 | OH-Sid | 2.3 ± 0.2 | 34 ± 4 | 2.38 ± 0.21 |
| LSidX-24 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 592 | 96 | OH-Sid | 1.45 ± 0.1 | 21 ± 2 | 2.71 ± 0.20 |
| LSidX-25 | C,CH(AFSQ,OHF)* | 592 | 96 | F-Sid | 2.0 ± 0.2** | 30 ± 3 | 2.91 ± 0.23 |
| P-30 | C,CH(WFQ,OHF)* | 730 | 21 | F-Ph | 6.9 ± 0.4 | 76 ± 5 | 3.46 ± 0.16 |
| P-33 | C,CH(WFQ,OHF)* | 730 | 21 | OH-Ph | 7.1 ± 0.4 | 79 ± 4 | 3.53 ± 0.16 |
| P-15 | NNQ,OH(WFQ,OHF) | 775 | 10 | F-Ph+OH-Ph | n.d. | 73 ± 2 | 3.37 ± 0.11 |
| P-16 | NNQ,OH(WFQ,OHF) | 700 | 54 | F-Ph+OH-Ph | n.d. | 71 ± 2 | 3.60 ± 0.16 |
| P-12 | NNQ,OH(WFQ,OHF) | 550 | 108 | F-Ph+OH-Ph | n.d. | 60 ± 2 | 4.17 ± 0.14 |
| P-17 | NNQ,OH(AFSQ,OHF) | 700 | 68 | OH-Ph | n.d. | 95 ± 2 | 3.53 ± 0.23 |

Tableau III-1

Résultats des expériences de substitution OH => F dans des biotites ferreuses (annite) et ferro-alumineuses (sidérophyllite = Fe-eastonite de cette étude) Sous contrôle de fO₂ et fHF. (Munoz et Ludington, 1974).

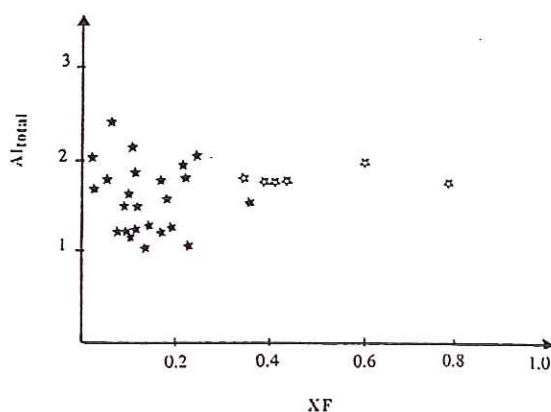


Figure III-6

Corrélation de la teneur globale d'aluminium à celle du fluor dans les biotites naturelles (étoiles pleines) réalisée à partir de la compilation de Munoz (1984) et celle des biotites des laves rhyolitiques (étoiles vides) des montagnes de Honeycomb (Nash, 1993).

La limitation de l'étendue de la solution solide des pôles hydroxylés en direction des pôles fluorés théoriques se traduit parfaitement dans l'évolution des distances réticulaires $d(001)$ et (060) mesurées et dans l'évolution des paramètres de maille calculés.

3- Evolution des paramètres de maille

+720°C et MW

3-1- Annite (OH,F)

Les paramètres a , b , c , β et V diminuent de façon régulière lorsque X_F augmente dans la structure du mica jusqu'à $X_F = 0,6$. Au contraire, l'angle β est peu affecté par la substitution $OH \Rightarrow F$ (fig. III-7 a).

La diminution de c est classiquement interprétée comme le résultat du tassement des feuillets et de l'élimination de la répulsion $K^+ \dots H^+$ consécutive à la substitution $OH \Rightarrow F$. Ce phénomène a été décrit dans plusieurs micas trioctaédriques (ex: phlogopite) ou à caractère mixte dioctaédrique et trioctaédrique comme le mica tétrasilicique magnésien (Robert et al., 1993). Le volume de la maille V diminue également à mesure que la substitution $OH \Rightarrow F$ progresse dans l'annite. La diminution du volume de la maille est la résultante de l'évolution de l'ensemble des autres paramètres ($V = abc \sin \beta$). La variation du paramètre b et de a ($b = a\sqrt{3}$) dans le domaine monophasé le long du joint annite (OH,F) est particulière. D'après Donnay et al. (1964, b), le paramètre b d'un mica trioctaédrique de polytype 1M, dépend à la fois de la distance moyenne d_t entre les cations et les oxygènes des tétraèdres, et de l'angle α , de rotation des tétraèdres, requis pour permettre l'ajustement dimensionnel entre les couches octaédrique et tétraédriques: $\cos \alpha = b/4\sqrt{2}d_t$. Une diminution de b peut donc être causée soit par une diminution de d_t , correspondant une diminution du volume du tétraèdre, soit par une diminution de $\cos \alpha$ (qui signifie un changement de la composition des feuillets) et donc à une augmentation de la rotation tétraédrique, soit par les deux facteurs agissant à la fois. Dans le cas d'un mica magnésien (ex: phlogopite), le problème, a priori, ne se pose pas, car ce mica ne contient pas de cation à valence variable. Au contraire, dans le cas des micas ferreux, le fer, élément de transition, peut changer de valence et de site ce qui pourrait être à l'origine de la diminution du paramètre b . A ce stade, aucune de ces hypothèses ne peut être vérifiée.

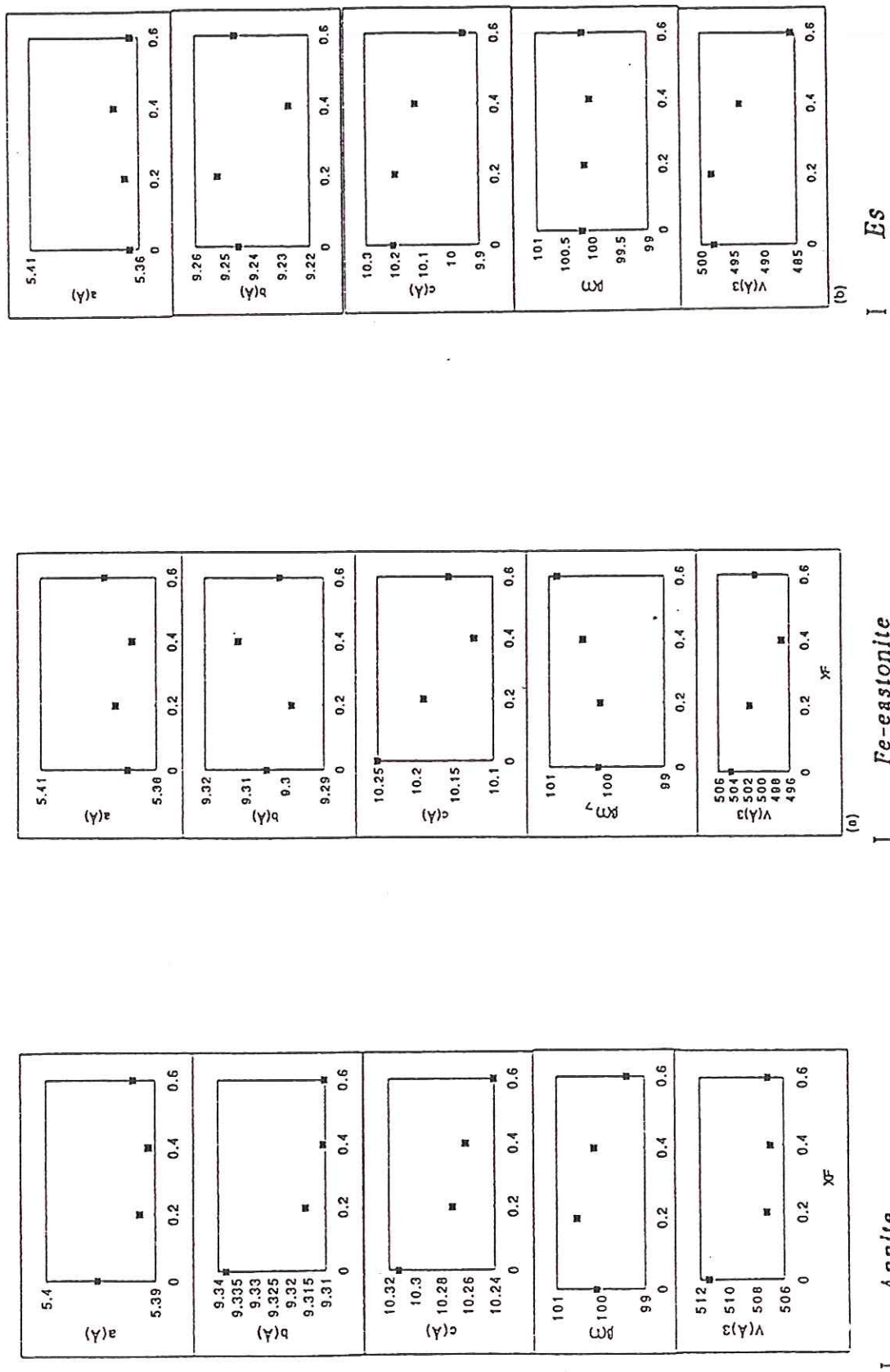


Figure III-7

Evolution des paramètres de mailles en fonction de la teneur de fluor dans l'annite (a), la Fe-eastonite (b) et Es (c).

3-2- *Fe-eastonite* (OH,F)

La rupture de pente observée dans l'évolution des paramètres de maille *a*, *b* et *c* traduit encore une fois la limitation de la substitution OH => F. On notera cependant que la variation de *a* et *b* est peu significative. Les explications et les hypothèses proposées dans le cas de l'annite sont valables pour la Fe-eastonite.

3-3- *Es* (OH,F)

Nous avons constaté, du moins pour la première composition $X_F = 0,2$, un comportement inverse de celui de l'annite notamment des paramètres *a* et *b*. En revanche, *c*, β , et *V* marquent une évolution similaire à celle observée dans le cas de l'annite. Les paramètres *a* et *b* augmentent en fonction du rapport X_F . L'évolution de *d*(060) en fonction de X_F confirme cette tendance. Ce comportement des paramètres *a* et *b* est remarquable car il suggère l'implication de facteurs structuraux dans le piégeage du fluor. Il faut se rappeler que dans le cas de l'annite l'écart dimensionnel entre les deux feuillets tétra et octaédrique est presque nul (rotation tétraédrique $\alpha \approx 1$), alors que dans le cas de *Es*, nous sommes à la limite de la fermeture de du site alcalin ($\alpha = 12$ à 13° , d'après Donnay et al., 1964 b) ou $\alpha = 8,5$ selon la relation de Tateyama et al. (1977).

3-4- *Conclusion*

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que:

- bien que la substitution OH => F soit significativement plus étendue dans l'annite obtenue à 720°C et MW ($X_F = 0,5$), en raison certainement de l'état d'oxydation du mica, elle est encore plus restreinte dans le cas des compositions alumineuses ($X_F = 0,2$ à $0,3$) quelles que soient les conditions de fO_2 et de température. Ce résultat est en partie en désaccord avec les résultats de Munoz et Ludington (1974), car il existe une anti-corrélation entre la teneur en fluor dans les micas étudiées et la teneur en $[6]\text{Al}$ ou Al_{total} , et rejoint celui de Guidotti (1984) établi sur des phlogopites métamorphiques;

- nous avons constaté également que l'annite et la Fe-eastonite ont un comportement similaire vis-à-vis de la substitution OH => F, alors que dans le cas de *Es*, il est diamétralement opposé. Ce phénomène laisse supposer que les

facteurs structuraux jouent un rôle déterminant dans le piégeage du fluor dans la structure du mica en accord, avec les résultats de Robert et al. (1993).

- le paramètre *b* varie en fonction de la teneur en fluor, qui signifie une variation de la chimie locale des micas étudiés.

- Le fluor ne semble pas stabiliser l'annite dans les conditions expérimentées. Ce résultat peut être rapproché de la conclusion de Munoz et Ludington (1974) concernant l'effet de la substitution du fluor sur la stabilité des biotites ferreuses. Cependant, ce phénomène ne peut pas être corrélé au phénomène d'exclusion Fe-F. L'hypothèse qui sous-entend notre raisonnement privilégie le facteur d'adaptation dimensionnelle entre les couches octaédrique et tétraédrique par rapport à la nature de la liaison cation-fluor (Al-F, Fe-F). C'est dans ce sens que nous avons dirigé notre investigation. A cet effet seront utilisées les spectrométries Mössbauer et infrarouge essentiellement.

I - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

Introduction

Le but est de proposer dans un premier temps une interprétation des spectres Mössbauer de ces micas (OH,F) et dans une seconde étape, de discuter le comportement structural opposé de l'annite (OH,F) et de Es (OH,F). Nous venons de souligner que, pour des raisons d'adaptation dimensionnelle entre les couches tétra- et octaédrique, les micas étudiés pourraient changer de composition locale sans pour autant changer leur composition globale, en fonction de X_F . Le fer peut changer de valence mais pourrait également changer de sites selon des réactions de substitution intracristallines comme par exemple celle que nous avons décrite dans le système hydroxylé (chap.II).



D'après les travaux de Eugster et Wones (1962) et de Rutherford (1973) sur la stabilité des biotites ferreuses et ferroalumineuses dans le système hydroxylé, la diminution du paramètre de maille b dans les micas obtenus est le résultat de l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} octaédrique consécutive à l'augmentation de fO_2 . Dans le cas présent, plusieurs questions se posent:

- comment peut-on expliquer la diminution du paramètre b en fonction de la teneur en fluor dans l'annite (OH,F)?

- est-ce que la diminution du paramètre b traduit une diminution de la teneur en Fe^{3+} ? Si tel est le cas comment expliquer cette diminution sachant que la fugacité d'oxygène est a priori constante au cours de la synthèse?

- dans le cas de Es (OH,F), nous avons relevé une augmentation du paramètre b en fonction de X_F . Est-ce que cela signifie une augmentation de la teneur en Fe^{3+} ?

Dans cette partie Mössbauer, seuls les échantillons appartenant au joint annite (OH,F) et Es (OH,F), synthétisés à 720°C en présence du tampon MW, seront étudiés. Ce choix est motivé par la qualité de ces échantillons, une teneur en Fe^{3+} très faible et enfin par le fait que ces échantillons, notamment ceux de la série annite (OH,F) ont été examinés par D.G. Rancourt et al. (collaboration 1995).

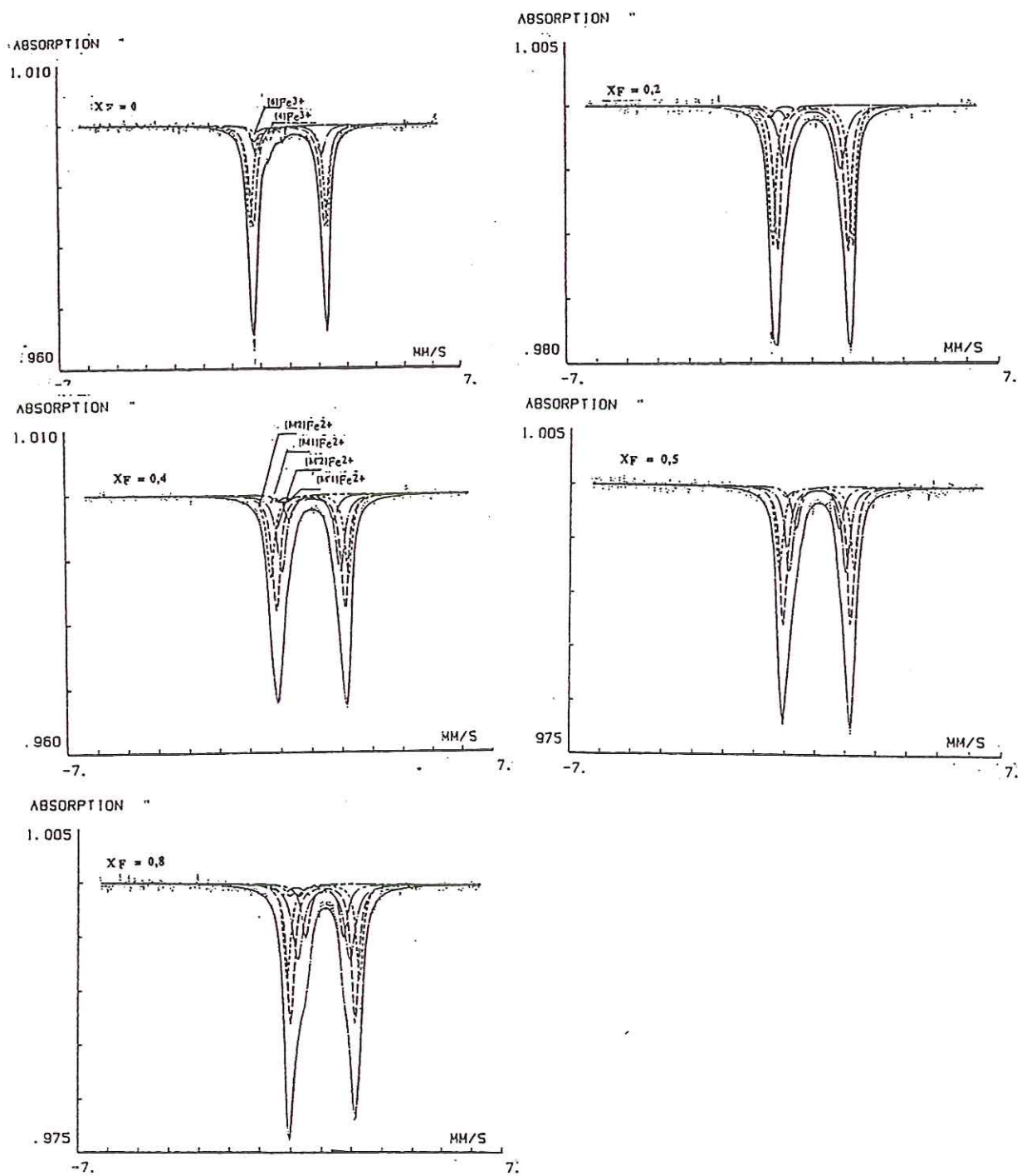


Figure III-8

Spectres Mössbauer de l'annite (OH,F) enregistrés à la température ambiante.

+Résultats

1- 720°C, MW

1-1- Annite (OH,F)

Nous avons décomposé le spectre Mössbauer de l'annite (OH,F) sur la base de trois ou quatre doublets ferreux. L'ajustement a été effectué sans contrainte sur les largeurs de l'ensemble des raies. La décomposition sur la base de deux doublets ferreux assymétriques est impossible, car la déviation entre le spectre expérimental et le spectre calculé est trop importante. Trois doublets ferreux ont été nécessaires dans l'ajustement du spectre Mössbauer des annites ($X_F = 0,0$ et $0,2$). Au-delà, vers les compositions riches en fluor de compositions $0,2 < X_F \leq 0,5$, l'ajustement des spectres a nécessité l'introduction d'un quatrième doublet ferreux (fig. III-8 et tab. III-2). Hors du domaine monphasé, nous avons également traité le spectre Mössbauer de l'annite $X_F = 0,8$. L'ajustement du spectre de cet échantillon a nécessité seulement trois doublets ferreux. Rappelons que les distances réticulaires $d(001)$ et $d(060)$ mesurées suggèrent une composition riche en fer pour les micas obtenus hors du domaine monphasé.

En ce qui concerne les composantes ferriques, entre $0,2 < X_F \leq 0,5$, nous avons identifié deux doublets, un doublet dont les paramètres Mössbauer sont caractéristiques de $[6]Fe^{3+}$ ($\delta = 0,35-0,45$ mm/s; $\Delta E_Q = 0,45-0,88$ mm/s) et un second doublet dont les pm sont typiques de $[4]Fe^{3+}$ ($\delta = 0,2$ mm/s $\Delta E_Q = 0,35-0,49$ mm/s). La teneur en Fe^{3+} total diminue à mesure que celle du fluor augmente dans le mica, un résultat ayant déjà été constaté par Levillain (1982, a). Le partage de Fe^{3+} semble en faveur de la couche octaédrique. Cette situation nous rappelle celle qui a été observée le long du joint annite-sidérophylite. Il faut souligner que dans les deux cas, le paramètre b diminue et la rotation tétraédrique α augmente. La déconvolution des spectres Mössbauer des mêmes échantillons Rancourt et al. (1995, tab. III-3) a donné un résultat similaire. Fe^{3+} est uniquement octaédrique.

Dans le domaine monphasé, la substitution $OH \Rightarrow F$ a induit une augmentation de la surface totale du spectre Mössbauer des annites (OH,F) et s'accompagne d'une diminution de la teneur en Fe^{3+}_{tot} (fig. III-9). Les paramètres hyperfins sont également très affectés (tab. III-4). Le déplacement isomérique augmente en fonction de la teneur en fluor, alors

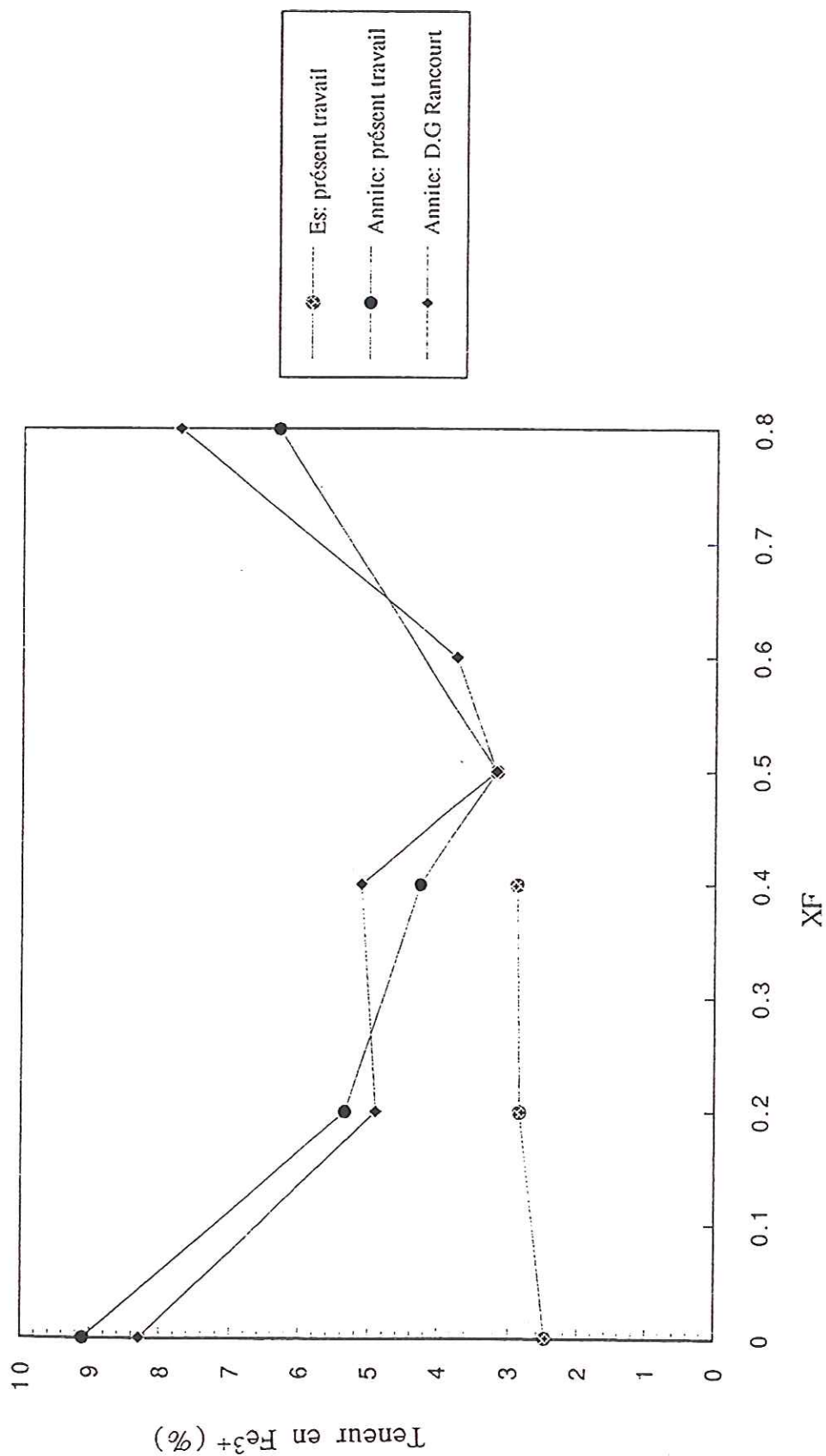


Figure III-9

Évolution de la teneur en Fe^{3+} déterminée par spectrométrie Mössbauer en fonction de la teneur en fluor dans l'annite et dans Es. A titre de comparaison sont représentés également les résultats obtenus par D.G. Rancourt sur les mêmes échantillons d'annites.

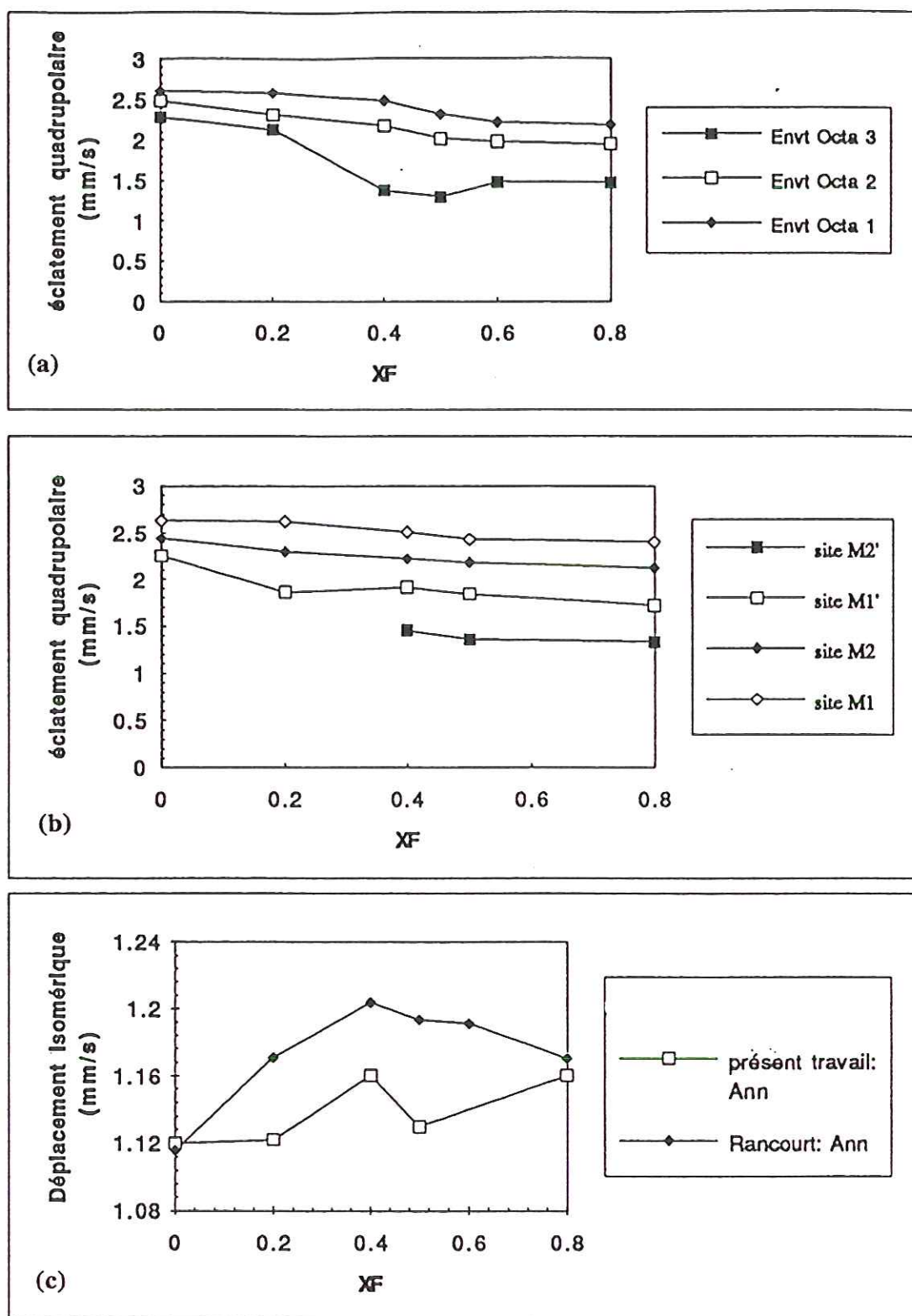


Figure III-10

Évolution des paramètres hyperfins dans l'annite en fonction de X_F . a- Rancourt. b- et c- présent travail.
Env't octa = Environnement octaédrique

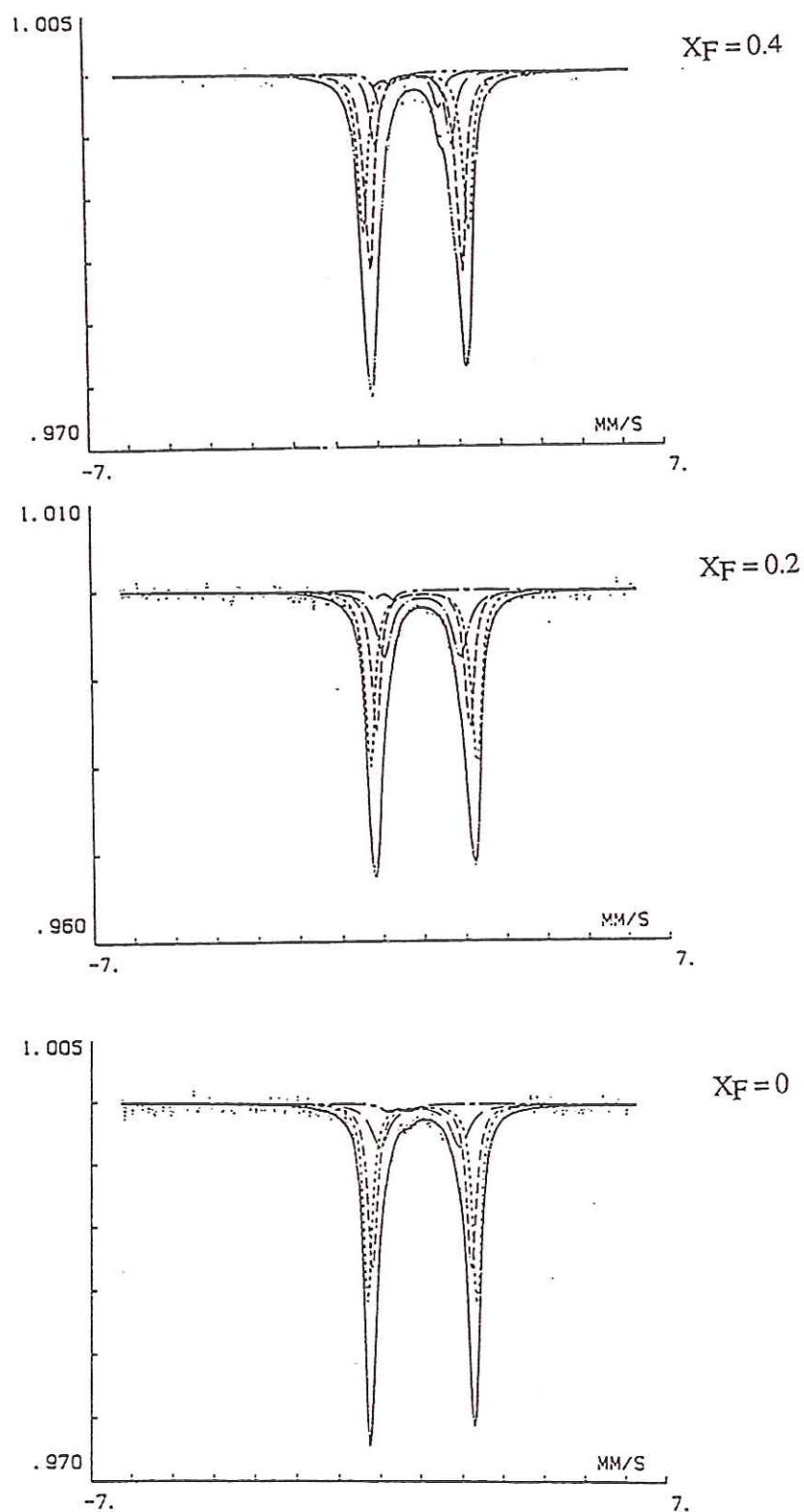


Figure III-11
Spectres Mössbauer de $\text{Es}(\text{OH},\text{F})$ obtenus à la température ambiante.

que l'éclatement quadrupolaire montre une tendance inverse. Dans la figure III-10 est représentée l'évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en fluor. On constate que dans les deux cas la limite de solution solide entre le pôle hydroxylé et le pôle fluoré théorique est marquée par une rupture de pente vers $X_F = 0,4-0,5$. Cette rupture de pente serait un premier argument en faveur du mode de décomposition proposé pour les spectres de l'annite-(OH,F). L'augmentation du déplacement isomérique traduit une augmentation du caractère covalent des cations résonnants, en revanche, nous sommes incapable, pour les raisons que nous avons développées dans le chapitre II (Introduction), de proposer une explication à l'évolution de ΔE_Q avec le degré de distorsion de l'environnement des cations résonnants.

1-2- *Es (OH,F)*

Seules les compositions $X_F = 0,0$ et $0,2$ ont donné un mica, Es. Nous avons toutefois enregistré le spectre Mössbauer des trois premières compositions ($X_F = 0; 0,2$ et $0,4$) du joint Es (OH,F). La décomposition des spectres Mössbauer a été effectuée sur la base de trois doublets ferreux en ce qui concerne le pôle hydroxylé, et de quatre doublets ferreux dans le cas des échantillons à $X_F = 0,2$ et $0,4$ (fig. III-11 et tab. III-2). L'ajustement sur la base de trois doublets ferreux a donné une large déviation du spectre calculé par rapport au spectre expérimental. Un seul doublet ferrique octaédrique a été identifié.

De la même manière que dans le cas de l'annite-(OH,F), la substitution $OH \Rightarrow F$ induit un élargissement de la surface totale du spectre Mössbauer de Es (OH,F) par rapport au spectre du pôle hydroxylé. Les paramètres hyperfins montrent la même évolution en fonction de X_F que dans le cas de l'annite, alors que, rappelons-le, ces deux micas ont un comportement structural diamétralement opposé. On remarquera dans la figure III-12 que la limite de solution solide entre le pôle hydroxylé et le pôle fluoré est bien traduite dans l'évolution de ces deux paramètres. Par ailleurs, nous avons constaté, bien qu'elle soit minime, que la teneur du Fe^{3+} a augmenté avec X_F , en accord avec l'évolution du paramètre b (fig. III-9).

1-3- *Discussion*

Deux questions majeures se posent:

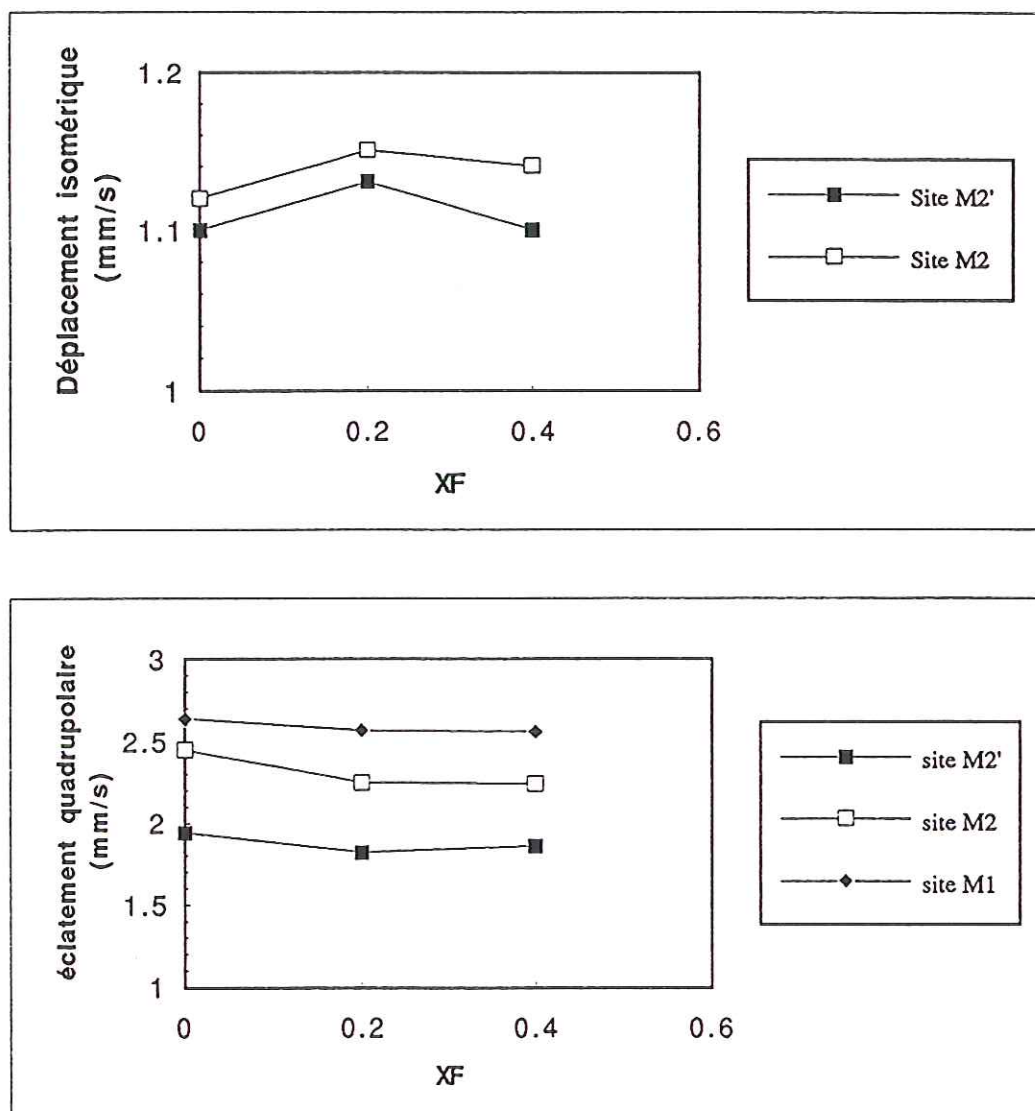


Figure III-12

Évolution des paramètres Mössbauer (déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire) en fonction de XF dans $Es(OH,F)$.

- quelle est la réalité physique de ces deux doublets ferreux supplémentaires que nous avons dû introduire lors de l'ajustement des spectres Mössbauer des micas partiellement fluorés?

- comment peut-on expliquer la diminution de la teneur en Fe^{3+} en fonction de celle du fluor dans le cas de annite et l'augmentation, quoique faible, de celle-ci dans le cas de Es?

☛ Concernent la première interrogation, nous nous sommes fondé sur le rapport des surfaces des doublets supplémentaires M_x et M_y (fig. III-8, tab. III-4), de paramètres Mössbauer oscillant selon X_F ($\delta_{M_x} = 1,13-1,16$ mm/s; $\Delta E_{QM_x} = 2,25-1,72$ mm/s; $\delta_{M_y} = 1,17-1,19$ mm/s $\Delta E_{QM_y} = 1,45-1,33$ mm/s; tab. III-2) et celles des doublets ferreux "habituellement" attribués aux sites M_1 ($\delta_{M_1} = 1,11-1,15$ mm/s; $\Delta E_{QM_1} = 2,63-2,40$ mm/s) et M_2 ($\delta_{M_2} = 1,12-1,13$ mm/s $\Delta E_{QM_2} = 2,44-2,12$ mm/s). Dans le cas de l'annite (OH,F), le rapport des surfaces des raies correspondant aux sites $(M_2 + M_x)/(M_1 + M_y)$ est proche du rapport idéal 2/1 ($^{61}\text{Fe}^{3+}$ est en position cis et l'équivalent atomique du $^{41}\text{Fe}^{3+}$ est remplacé par $^{61}\text{Al}_{\text{cis}}$). L'écart au rapport imposé par la structure $M_2/M_1 = 2:1$ est dû en partie à l'incertitude sur le calcul des surfaces en raison de la superposition des doublets et en partie à un enrichissement des sites M_2 en Fe^{2+} engendré par la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$. Les doublets internes M_x et M_y semblent dériver donc respectivement des sites M_2 et M_1 , mais avec une géométrie et des environnements anioniques différents. Le doublet externe M_x dont l'éclatement quadrupolaire est le plus grand ($\delta_{M_2'} = 1,13-1,16$ mm/s $\Delta E_{QM_2'} = 2,25-1,72$ mm/s) est attribué à Fe^{2+} en M_2' alors que le doublet interne ($\delta_{M_1'} = 1,11-1,19$ mm/s; $\Delta E_{QM_1'} = 1,45-1,33$ mm/s) est attribué à un doublet ferreux en site M_1' . Dans le cas du spectre du pôle annite fluoré synthétisé en conditions sèches, Levillain (1982, a) constate la présence de quatre doublets ferreux. Il conclut que les deux doublets ferreux additionnels ne peuvent pas être attribués à des sites d'environnements anioniques différents, puisque le spectre de l'annite-(F) comporte quatre doublets ferreux. En fait, deux doublets ferreux sont suffisants pour ajuster le spectre de l'annite-(F). L'unique spectre Mössbauer de biotite (s.l.) ferreuse fluorée publié à ce jour est celui présenté par Dyar et Burns (1986), qui indépendamment de toutes les considérations que nous venons d'évoquer présente seulement deux doublets ferreux ($\delta_{M_1} = 1,15$ mm/s; $\Delta E_{QM_1} = 1,44$ mm/s; $\delta_{M_2} = 1,15$ mm/s; $\Delta E_{QM_2} = 2,17$ mm/s). Cette décomposition paraît réaliste bien que les largeurs à mi-hauteur des doublets soient importantes (0,45 mm/s).

| Sites | $Fe^{2+} (M2 + M2')$ | | | $Fe^{2+} (M1 + M1')$ | | | $Fe^{3+} (M2 + M2')$ | | | $Fe^{3+} (Tet)$ | | | Chi-2 |
|--|----------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|----------|-----------------|--------------|----------|----------|
| | δ | ΔE_Q | L_{mh} | δ | ΔE_Q | L_{mh} | δ | ΔE_Q | L_{mh} | δ | ΔE_Q | L_{mh} | |
| Paramètres Mössbauer | | | | | | | | | | | | | χ^2 |
| a1- Ann OH ₂ | 1,12 1,13 | 2,44 2,25 | 0,30 0,33 | 1,11 | 2,63 | 0,26 | 0,43 | 0,88 | 0,43 | 0,20 | 0,49 | 0,30 | 1,09 |
| a2- Ann OH _{1,6} F _{0,4} | 1,122 1,124 | 2,30 1,86 | 0,27 0,43 | 1,12 | 2,62 | 0,26 | 0,35 | 0,84 | 0,32 | 0,21 | 0,35 | 0,30 | 1,18 |
| a3- Ann OH _{1,4} F _{0,6} | 1,16 1,14 | 2,22 1,91 | 0,30 0,35 | 1,118 1,117 | 2,51 1,45 | 0,29 0,35 | 0,34 | 0,58 | 0,32 | 0,23 | 0,45 | 0,32 | 0,98 |
| a4- Ann OH ₁ F ₁ | 1,137 1,136 | 2,18 1,84 | 0,29 0,32 | 1,11 1,16 | 2,43 1,36 | 0,28 0,32 | 0,36 | 0,45 | 0,32 | 0,23 | 0,45 | 0,32 | 0,96 |
| a4-Ann OH _{0,4} F _{1,6} | 1,137 1,16 | 2,12 1,72 | 0,28 0,42 | 1,15 1,19 | 2,40 1,33 | 0,27 0,32 | 0,25 | 0,84 | 0,4 | 0,20 | 0,35 | 0,32 | 1,67 |
| a2- Es OH ₂ | 1,12 1,10 | 2,45 1,94 | 0,27 0,50 | 1,12 | 2,64 | 0,26 | 0,54 | 0,54 | 0,40 | - | - | - | 1,02 |
| a3-Es OH _{1,6} F _{0,4} | 1,15 1,13 | 2,25 1,82 | 0,28 0,44 | 1,12 | 2,57 | 0,27 | 0,37 | 0,45 | 0,32 | - | - | - | 1,09 |
| a3-Es OH _{1,4} F _{0,6} | 1,14 1,10 | 2,24 1,86 | 0,28 0,29 | 1,12 1,06 | 2,56 1,40 | 0,28 0,29 | 0,35 | 0,34 | 0,32 | - | - | - | 1,27 |

Tableau III-2

Paramètres Mössbauer des échantillons étudiés (δ : déplacement isomérique, ΔE_Q : éclatement quadrupolaire, L_{mh} : largeur à mi-hauteur des raies),

mm/s), car elle s'accorde avec notre hypothèse pour considérer que les doublets supplémentaires proviennent de Fe^{2+} coordonné à du fluor.

En conclusion, il ressort que:

- la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ induit une mise en ordre de Fe^{2+} dans le site M2, la répartition de Fe^{3+} et Al^{3+} en dépend également. La présence de ces deux cations et notamment celle de l'aluminium dans la couche octaédrique contribue à la mise en ordre de Fe^{2+} en site M2;

- dans les spectres décomposés sur la base de quatre doublets ferreux, les doublets dont les éclatements quadrupolaires sont les plus grands sont attribués aux sites M1 et M2, les deux autres doublets, internes, sont attribués à des sites qui dérivent des sites M1 et M2. Leur géométrie et leur environnement anionique sont différents de ceux des sites M1 et M2. Les attributions sont fondées sur le rapport des surfaces;

- indépendamment des attributions que nous avons adoptées, ce modèle de décomposition sur la base de quatre doublets est consolidé par l'étude de la distribution des éclatements quadrupolaires en fonction de la teneur du fluor, établie par Rancourt et al. (1995) sur l'annite (OH,F), qui montre une distribution tri- et quadrimodale de l'éclatement quadrupolaire dans le domaine de vitesse 0 à 3 mm/s (fig. III-13, tab. III-3).

☛ En réponse à la deuxième interrogation, deux hypothèses peuvent être envisagées:

- une diminution de la fugacité d'oxygène, consécutive à la diminution de l'activité d'eau en présence du fluor. Cette hypothèse est improbable, car d'une part les expériences ont été réalisées en conditions de saturation en eau, et d'autre part, cela ne s'applique pas à Es (OH,F) où nous assistons au contraire à une augmentation de la teneur du Fe^{3+} en accord avec l'évolution du paramètre b;

- la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ se traduit comme nous l'avons démontré auparavant par un tassement du feuillet et une variation dimensionnelle des couches exprimée par le paramètre b, et précisément par la rotation tétraédrique α . L'adaptation dimensionnelle a certainement un rôle déterminant dans le contrôle de la teneur en Fe^{3+} , et dans sa répartition.

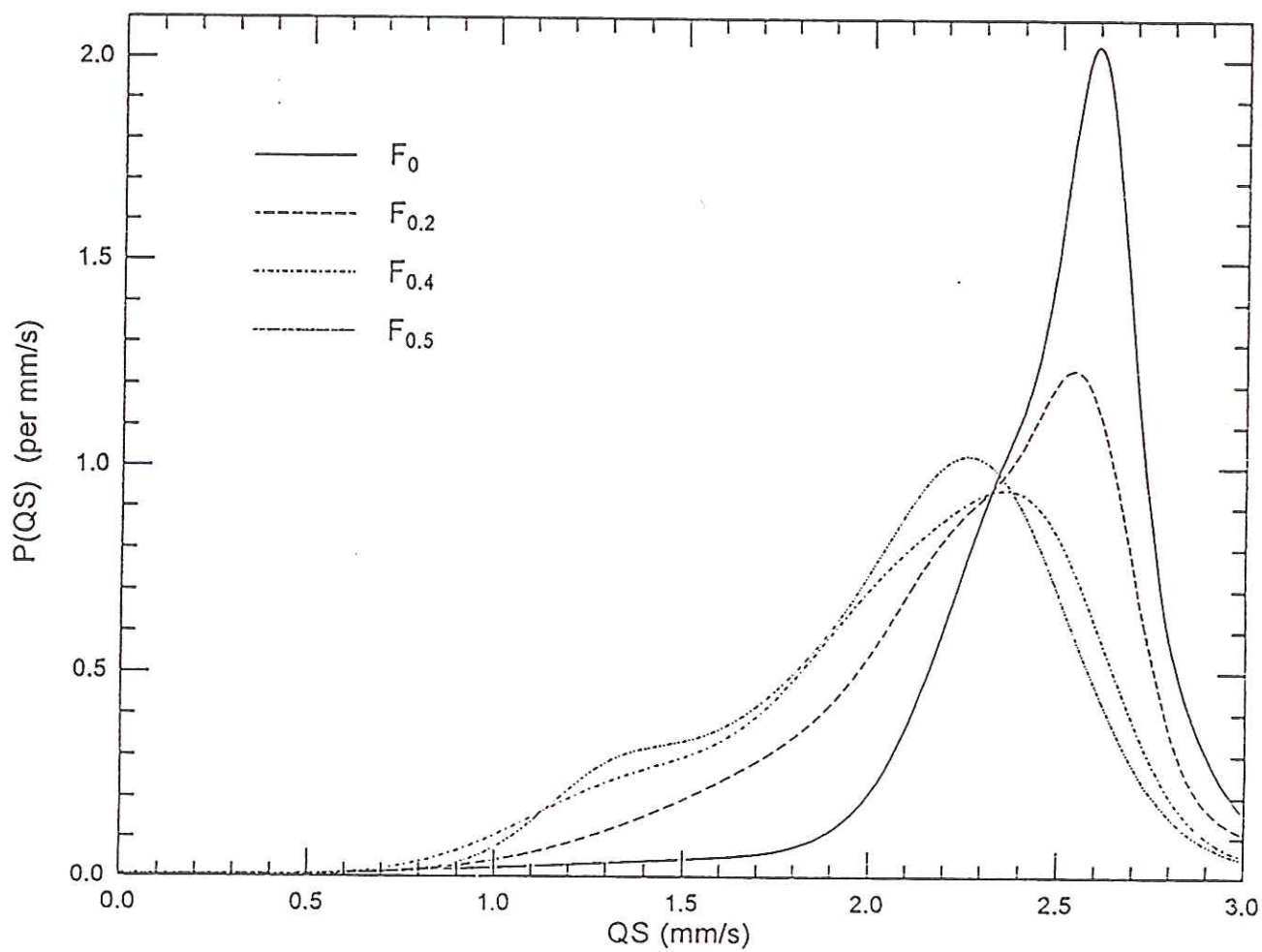


Figure III-13

Distribution des éclatements quadrupolaires dans le domaine de haute énergie du spectre Mössbauer en fonction de XF dans l'annite (OH,F), d'après Rancourt (en préparation).

| Paramètres Mössbauer | [6,4]Fe ³⁺ | | | | | | | | | | Fe ³⁺ _{Tot} | χ^2 |
|--|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------|
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH ₂ Modèle: 1-1-3 | 1,1157 | 0,0015 | 2,6090 | 2,4832 | 2,2797 | 0,0782 | 0,2415 | 0,8898 | 0,97 | 8,30 | 0,96 | 0,97 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,4832 | 0,8112 | 0,4071 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH _{1,4} F _{0,4} Modèle: 0-1-3 | 1,1709 | -0,0194 | 2,5805 | 2,3127 | 2,1307 | 0,1214 | 0,2098 | 0,5373 | 0,96 | 4,91 | 0,68 | 0,68 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,5558 | 0,6552 | 0,5289 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH _{1,4} F _{0,6} Modèle: 0-1-4 | 1,2036 | -0,0290 | 2,4758 | 2,1715 | 1,3757 | 0,1734 | 0,3255 | 0,3009 | 0,51 | 3,19 | 0,73 | 0,73 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,5616 | 0,8795 | 0,6812 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH _{1,4} F _{0,6} Modèle: 0-1-4 | 1,1932 | -0,2470 | 2,3117 | 2,0154 | 1,3005 | 0,2209 | 0,4216 | 0,1806 | 0,51 | 3,19 | 0,80 | 0,80 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,4380 | 0,4408 | 0,1740 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH _{0,8} F _{1,2} Modèle: 0-1-3 | 1,1910 | -0,0228 | 2,2099 | 1,9698 | 1,4805 | 0,2564 | 1,0347 | 0,2653 | 0,73 | 3,75 | 0,80 | 0,80 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,4391 | 0,4347 | 0,1709 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |
| Ann/720°C/MW/OH _{0,6} F _{1,4} Modèle: 0-1-3 | 1,1702 | -0,0156 | 2,1839 | 1,9422 | 1,4744 | 0,2108 | 0,9497 | 0,2598 | 0,80 | 7,76 | 0,80 | 0,80 |
| | $\delta_0[3+]$ | $\Delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\delta_0[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | $\sigma_{\Delta}[3+]$ | | |
| | 0,4112 | 0,4120 | 0,1712 | 0,3018 | 0,3406 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | 0,1348 | | |
| | $\delta_0[2+]$ | $\delta_1[2+]$ | $\Delta_0[2+]$ | $\Delta_1[2+]$ | $\Delta_2[2+]$ | $\Delta_3[2+]$ | $\sigma_{\Delta 1}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 2}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 3}[2+]$ | $\sigma_{\Delta 4}[2+]$ | | |

Tableau II-3

Paramètres Mössbauers obtenus de l'étude de la distribution de l'éclatement quadrupolaire des spectres Mössbauers de l'annite. Légende, voir tableau II-2

| Surfaces des raies (%) | Fe ²⁺ _{M1} | Fe ²⁺ _{M1'} | Fe ²⁺ _{M2} | Fe ²⁺ _{M2'} | Fe ³⁺ _{ΣM2} | Σ trans | Σ cis | [4]Fe ³⁺ | Fe ³⁺ _T |
|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|-------|---------------------|-------------------------------|
| <i>Echantillons:</i> | | | | | | | | | |
| a1- Annite OH ₂ | 34,30 | - | 43,2 | 13,4 | 2,9 | 34,08 | 59,78 | 6,2 | 9,1 |
| a2- Annite OH _{1,6} F _{0,4} | 33,55 | | 36,09 | 25,00 | 1,87 | 33,55 | 61,09 | 3,48 | 5,35 |
| a3- Annite OH _{1,4} F _{0,6} | 24,46 | 9,06 | 35,02 | 27,17 | 2,07 | 33,52 | 62,19 | 2,20 | 4,27 |
| a4- Annite OH ₁ F ₁ | 22,32 | 12,73 | 36,28 | 25,46 | 3,18 | 35,05 | 61,74 | 3,18 | 3,18 |
| a5- Annite OH _{0,4} F _{1,6} | 21,50 | 14,12 | 32,20 | 25,81 | 2,82 | 35,62 | 60,83 | 3,52 | 6,34 |
| b1- Es OH ₂ | 40,94 | - | 37,94 | 18,62 | 2,48 | 40,94 | 56,56 | - | 2,48 |
| b2- Es OH _{1,6} F _{0,4} | 41,91 | - | 33,78 | 21,93 | 3,09 | 41,91 | 55,71 | - | 3,09 |
| b3- Es OH _{1,4} F _{0,6} | 31,32 | 10,34 | 39,96 | 15,51 | 2,85 | 41,66 | 55,47 | - | 2,85 |

Tableau III-4
Teneurs en Fe³⁺ déduites des surfaces relatives des différentes composantes des spectres Mössbauer de l'annite (OH,F) et de Es (OH,F).

Dans le cas de l'annite, la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ s'accompagne d'une diminution plus marquée de la teneur en $[\text{4}]\text{Fe}^{3+}$, ce résultat laisse supposer que la substitution du fluor nécessite une augmentation de la dimension de la couche octaédrique et la diminution de celle de la couche tétraédrique qui a tendance effectivement à s'appauvrir en Fe^{3+} . La substitution du fluor dans la couche octaédrique semble la rétrécir (Rancourt et al., 1995), seulement, ne connaissant pas l'effet de la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ sur la géométrie et la dimension d'un octaèdre idéal ce raisonnement reste hypothétique d'autant plus que dans Es (OH,F) nous avons assisté à une augmentation de la teneur en $[\text{6}]\text{Fe}^{3+}$.

Une autre hypothèse consiste à supposer que l'oxydation se réduit (déprotonation) à mesure que X_{F} augmente. Auquel cas on pourrait expliquer la diminution de Fe^{3+} dans le cas de l'annite. Or, cette explication ne s'applique pas à Es, où nous assistons à une augmentation, bien que légère, de la teneur du Fe^{3+} .

1-4- Conclusion

Les facteurs structuraux sont déterminants dans la répartition de Fe^{3+} , et contrôlent certainement sa teneur. Quant au mécanisme, nous ne sommes pas en mesure de proposer d'explication à la variation de la teneur en Fe^{3+} alors que $f\text{O}_2$ reste a priori constante.

2- Distribution du fer et du fluor

Dans le système hydroxylé nous avons montré que la présence de $[\text{6}]\text{Al}^{3+}$ le long du joint annite-sidérophyllite ou de la substitution intracristalline $[\text{6}]\text{Fe}^{3+} + [\text{4}]\text{Al}^{3+} \Rightarrow [\text{6}]\text{Al}^{3+} + [\text{4}]\text{Fe}^{3+}$, dans le cas de l'annite synthétisée à 720°C et MW conduisent à une mise en ordre de Fe^{2+} dans les sites M1. Dans le cas présent, les rapports des surfaces $(\text{M2} + \text{M2}')/(\text{M1} + \text{M1}')$ témoignent du même phénomène. En fait, il s'agit de la superposition des deux types de substitutions puisque le remplacement du groupement hydroxyle par le fluor est accompagnée de la variation de la teneur en Fe^{3+} et Al^{3+} des couches tétra- et octaédrique.

Sanz et al. (1977, 1979) ont étudié les signaux RMN du fluor et du proton dans des biotites naturelles. Cette étude a montré qu'il existe dans la structure de ces micas des micro-domaines homogènes fluorés dont la proportion augmente avec la teneur en fluor. Ce dernier est lié uniquement à

du magnésium. Le fer est exclu du voisinage immédiat du fluor, autrement dit il existe une exclusion réelle F-Fe dans la structure de ces biotites. A priori, dans les biotites ferro-alumineuses, tenant compte de l'association préférentielle Fe-F par rapport à la liaison Al-F, nous devrions nous attendre à des associations préférentielles Fe-F. Les résultats de la spectrométrie Mössbauer ne nous ont pas permis de déduire objectivement des informations sur les associations fluor-cations octaédriques, car contrairement à la RMN qui permet l'accès direct au proton et au fluor, la spectrométrie Mössbauer du fer est une sonde de celui-ci, et donc toute information sur son environnement est déduite indirectement. Par ailleurs, l'infrarouge sera d'un grand apport sur ce problème.

Nous avons fait remarquer que la teneur en Fe^{3+} diminue en fonction de la teneur du fluor dans le cas de l'annite (OH,F) alors qu'elle augmente légèrement dans le cas de Es (OH,F). Ce comportement explique pourquoi dans un cas (annite) le paramètre b diminue, alors que dans Es il augmente en fonction de X_F .

3- Conclusion générale

- Un des points forts de cette étude est d'avoir montré que la teneur du Fe^{3+} dans les micas (OH,F) est en grande partie contrôlée par leur structure et non pas par les conditions d'oxydo-réduction. Le facteur structural contrôle la teneur en Fe^{3+} et sa répartition. En pétrologie, les auteurs projettent généralement la composition des biotites dans le diagramme triangulaire de Wones et Eugster (1965, fig. III-14) pour estimer $f\text{O}_2$. Cette démarche est erronée, car il suffit de $X_F = 0,2$ pour que la teneur en Fe^{3+} diminue de 50% dans l'annite et augmente de 15% dans Es (OH,F).

L'oxydation des biotites est un mécanisme complexe, car elle fait intervenir en plus des mécanismes classiques décrits dans la littérature (déprotonation, éjection du fer, etc), d'autres mécanismes qui impliqueraient des considérations dimensionnelles.

La diminution de la teneur en Fe^{3+} en fonction de X_F dans l'annite (OH,F) et son augmentation dans Es (OH,F) concordent avec la variation du paramètre b.

Bien que la substitution du fluor s'accompagne d'une variation chimique locale (répartition du Fe^{3+} et de Al^{3+}) dans la structure du mica, l'élargissement de la surface totale des spectres Mössbauer de ces micas est due pour l'essentiel aux effets locaux de la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$.

Si les attributions des doublets ferreux que nous avons adoptées, fondées sur le critère des rapports de surfaces, peuvent être controversées, il est incontestable que les spectres des micas (OH,F) comportent plus de deux doublets ferreux, trois à quatre environnements sont présents dans la couche octaédrique.

D'un point de vue fondamental, nous n'avons pas pu expliquer cet élargissement des raies et l'évolution des paramètres hyperfins en fonction de XF . Le problème est trop complexe pour que l'on puisse se contenter d'une explication simpliste. En revanche, il faut retenir que le fluor, comme l'aluminium, conduit à un élargissement très important des raies Mössbauer.

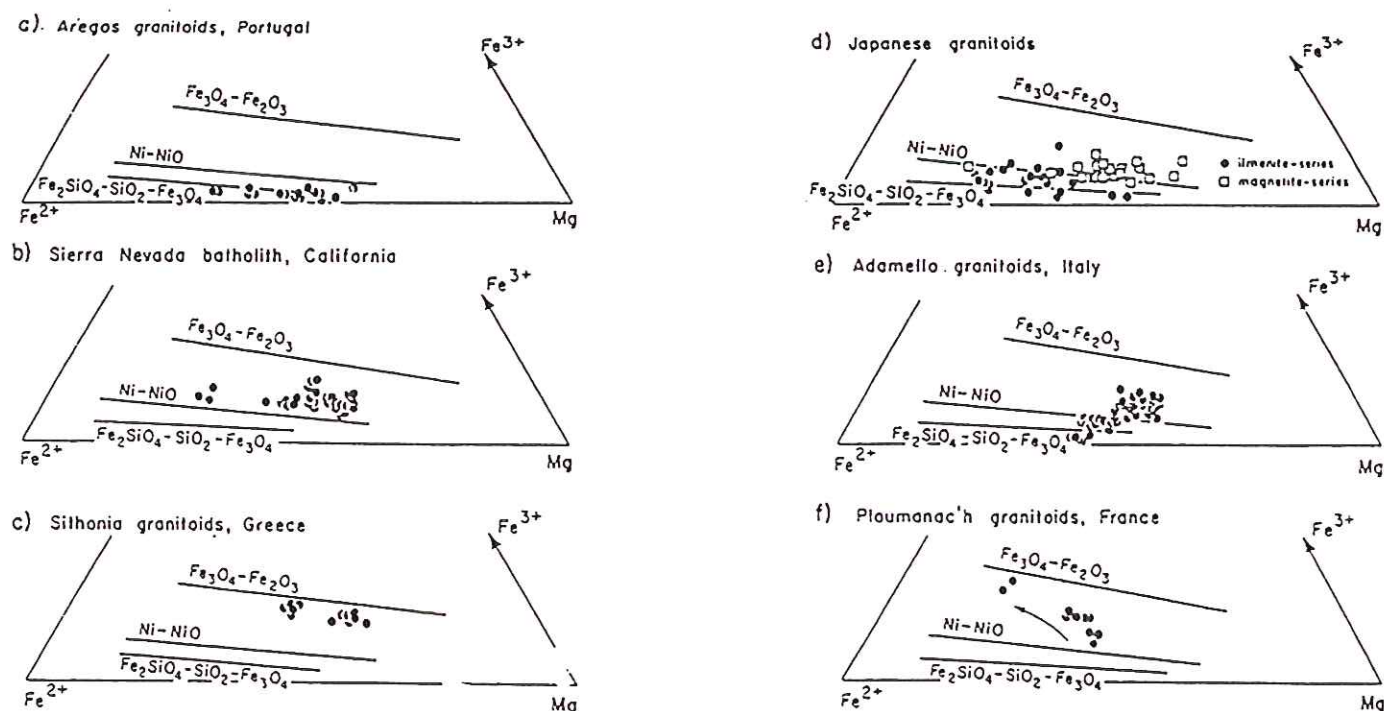


Figure III-14

Exemples d'utilisation du diagramme de Wones et Eugster (1965), pour estimer $f\text{O}_2$ dans diverses roches granitiques.

III-SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

1- Domaine de fréquences (3800-3200 cm^{-1})

1-1- Annite (OH,F) - (fig. III-16 a)

La substitution OH \Rightarrow F induit une diminution de la fréquence de la bande principale (P) située vers 3665-3669 cm^{-1} jusqu'à la limite de solution solide ($X_F = 0,4$ à $0,5$). Dans l'annite (720°C, MW, fig. III-15 a1), la chute de fréquence de cette bande est de 9 à 10 cm^{-1} . La bande Ia (3623 cm^{-1}) que nous attribuons aux OH associés à ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) a disparu dès la composition $X_F = 0,2$, alors que la bande Vb ($\text{OH-Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+v}$) s'élargit et augmente relativement d'intensité. Hors du domaine monophasé ($X_F > 0,5$), on observe une rupture de pente dans l'évolution de $V_{\text{OH-P}}$ en fonction de X_F (fig. III-15), avec la réapparition de la bande Ia dont l'intensité augmente à mesure que la teneur en fluor devient plus importante.

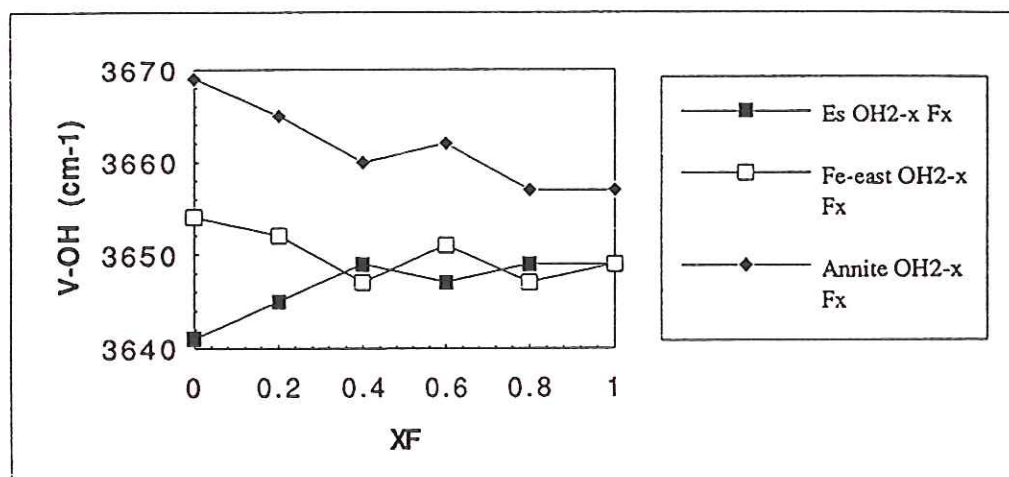
L'annite (OH,F), 600°C, MW et NNO montre une évolution similaire.

1-2- Fe-east (OH,F) - (fig. III-16 b)

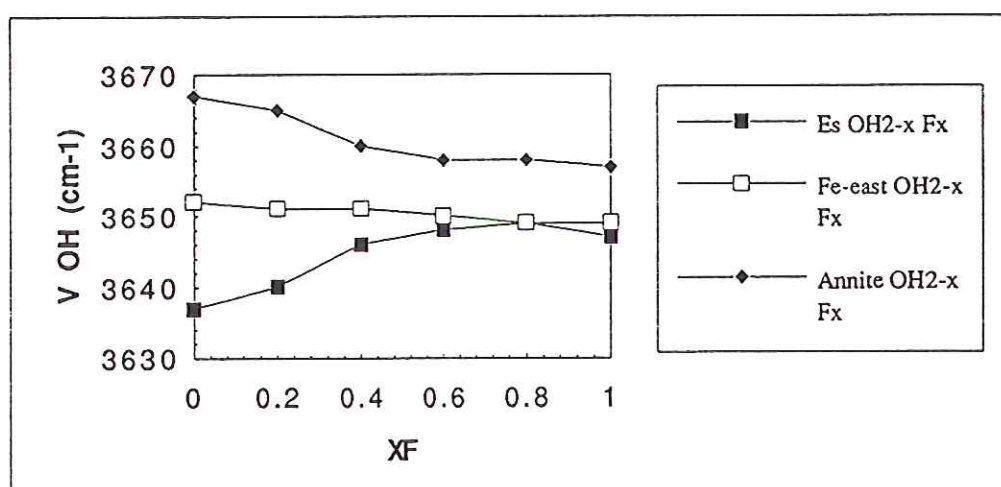
Ce mica se comporte de façon identique à l'annite vis-à-vis de la substitution OH \Rightarrow F, seulement la chute de fréquence de la bande la plus intense (P) située vers 3654-3652 cm^{-1} est plus faible (1 à 2 cm^{-1} , fig. III-15). La rupture de pente se produit vers $X_F = 0,2$. Au-delà de cette composition, $V_{\text{OH-P}}$ demeure constante, alors que la bande Vb+b' ($\text{Vb}' = \text{OH-Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}\square$) éclate en deux bandes, voire trois (3600, 3533 et 3484 cm^{-1}) témoignant du caractère fortement dioctaédrique de ces micas. La bande vers 3436 cm^{-1} est probablement due à la topaze, nous avons observé une bande à 3430 cm^{-1} dans une topaze naturelle.

1-3- Es (OH,F)- (fig. III-16 c)

Nous assistons à une évolution inverse de la fréquence de la bande principale située vers 3637-3641 cm^{-1} par rapport à l'annite et à la Fe-eastonite (OH,F). Dans les spectres infrarouges des trois séries de synthèses que nous avons effectuées, la fréquence de cette bande a augmenté de 4 à 5 cm^{-1} , voire 10 cm^{-1} dans la série obtenue avec NNO. Hors du domaine monophasé, on assiste comme dans les autres micas à un élargissement généralisé des bandes, avec la présence de bandes qui témoignent du caractère fortement dioctaédrique de ces micas.



(a)



(b)

Figure III-15

Évolution de la fréquence de vibration d'élongation des groupements hydroxyles en fonction de teneur en fluor de l'annite, de la Fe-eastonite et de Es (OH,F).

a- série 720°C, MW.

b- série 600°C, MW.

Figure III-16

Spectres infrarouges dans le domaine des fréquences d'élongation des groupements hydroxyles des trois séries de micas étudiées.

16 - a

a1- Annite (OH,F): 720°C, MW

a2- Annite (OH,F): 600°C, MW

a3- Annite (OH,F): 600°C, NNO

16 - b

b1- Fe-eastonite (OH,F): 720°C, MW

b2- Fe-eastonite (OH,F): 600°C, MW

b3- Fe-eastonite (OH,F): 600°C, NNO

16 - c

c1- Es (OH,F): 720°C, MW

c2- Es (OH,F): 600°C, MW

c3- Es (OH,F): 600°C, NNO

Annite (OH, F)- 720°C, MW et 1kbar

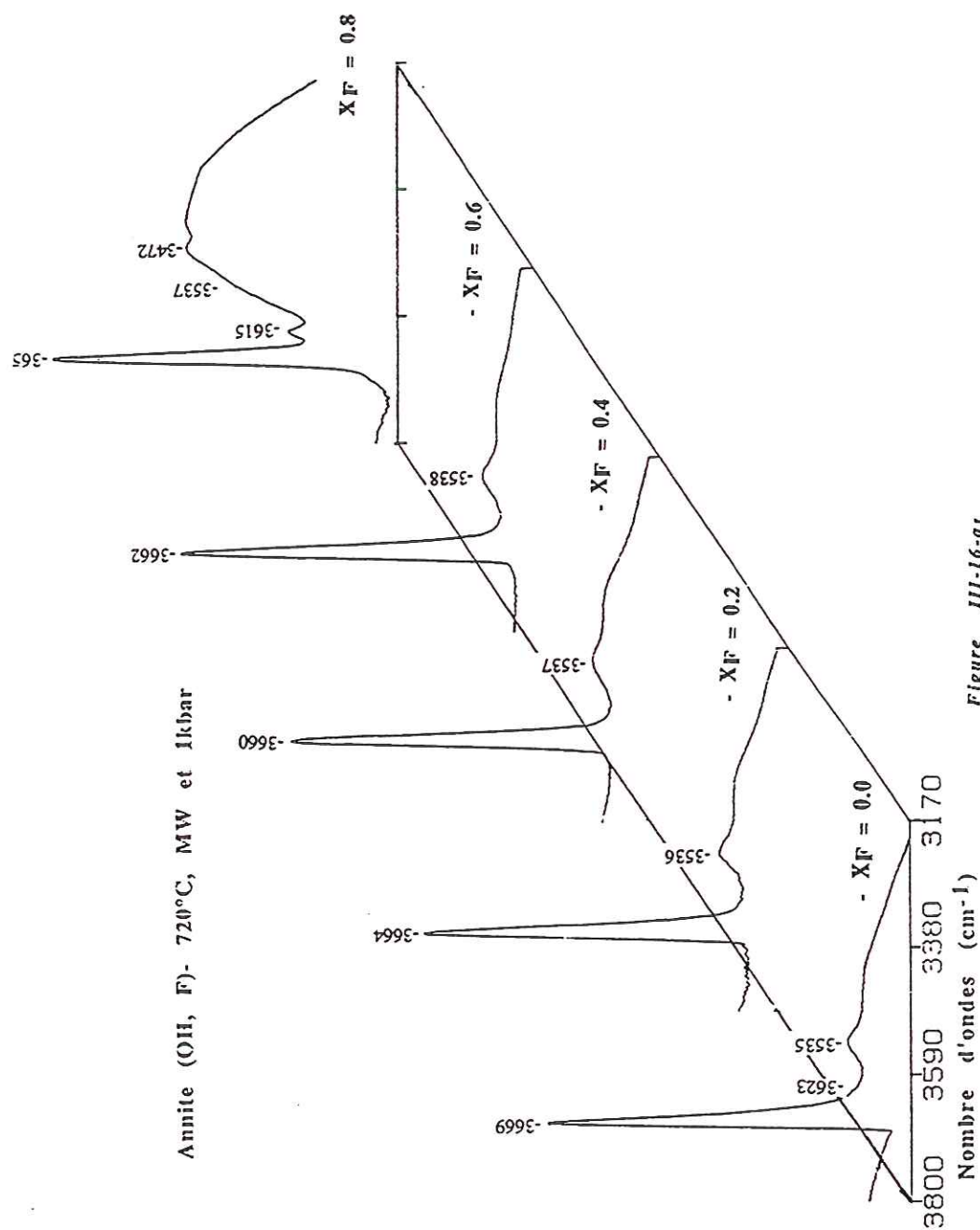


Figure III-16-a1

Annite (OH, F)- 600°C, MW

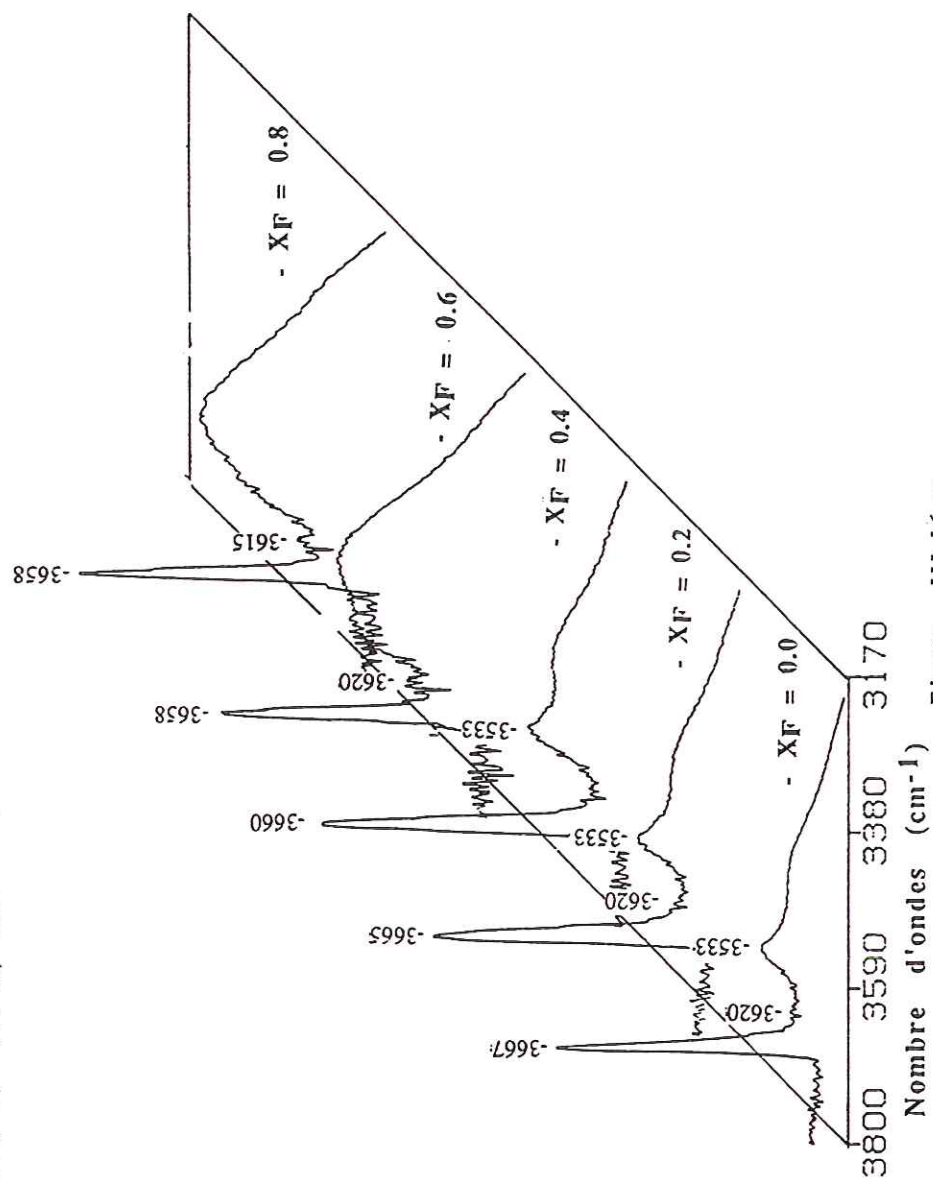


Figure III-16-a2



Fe-eastonite (OH, F)- 720°C, MW et 1kbar

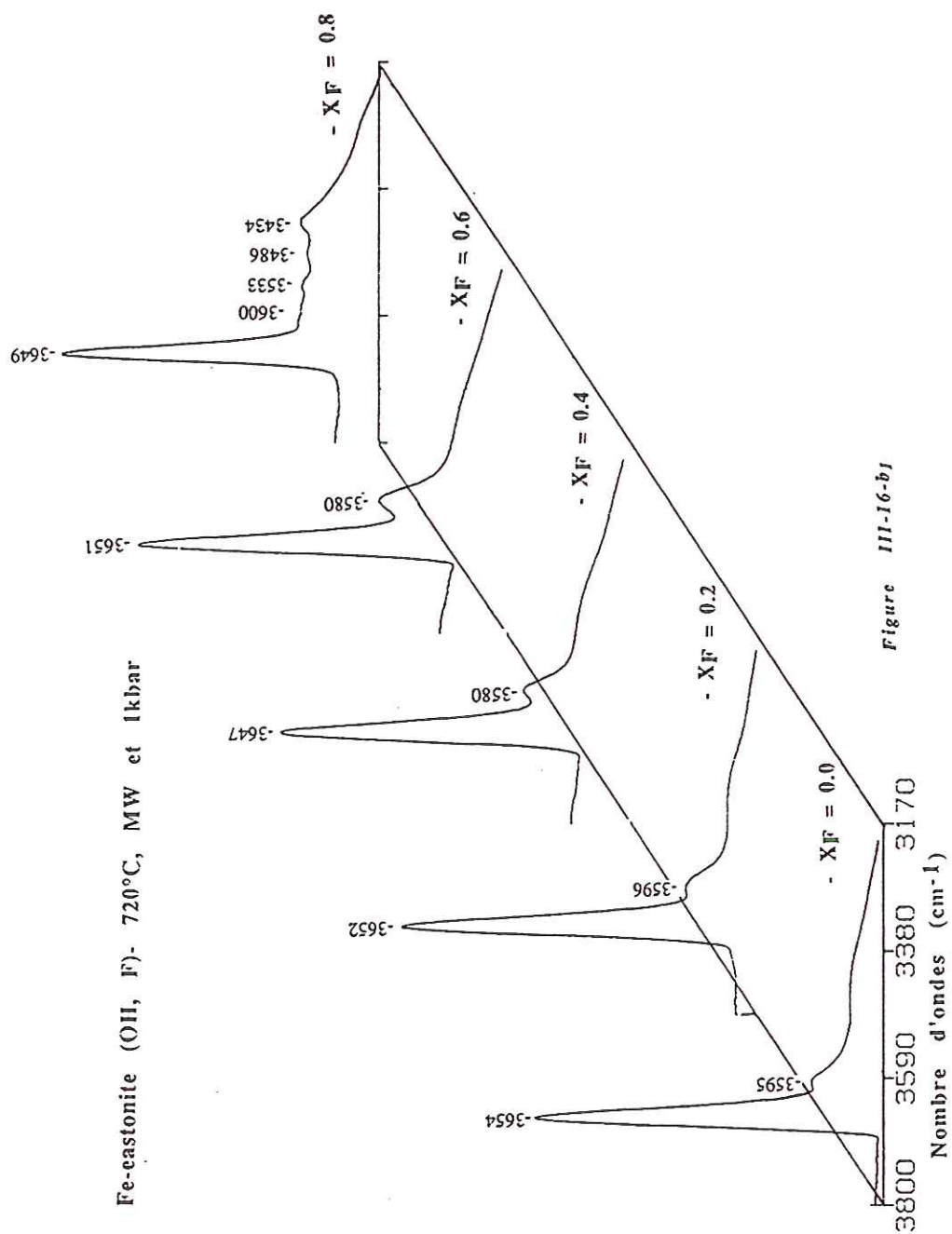


Figure III-16-b1

Fe-eastonite (OH, F)- 600°C, MW

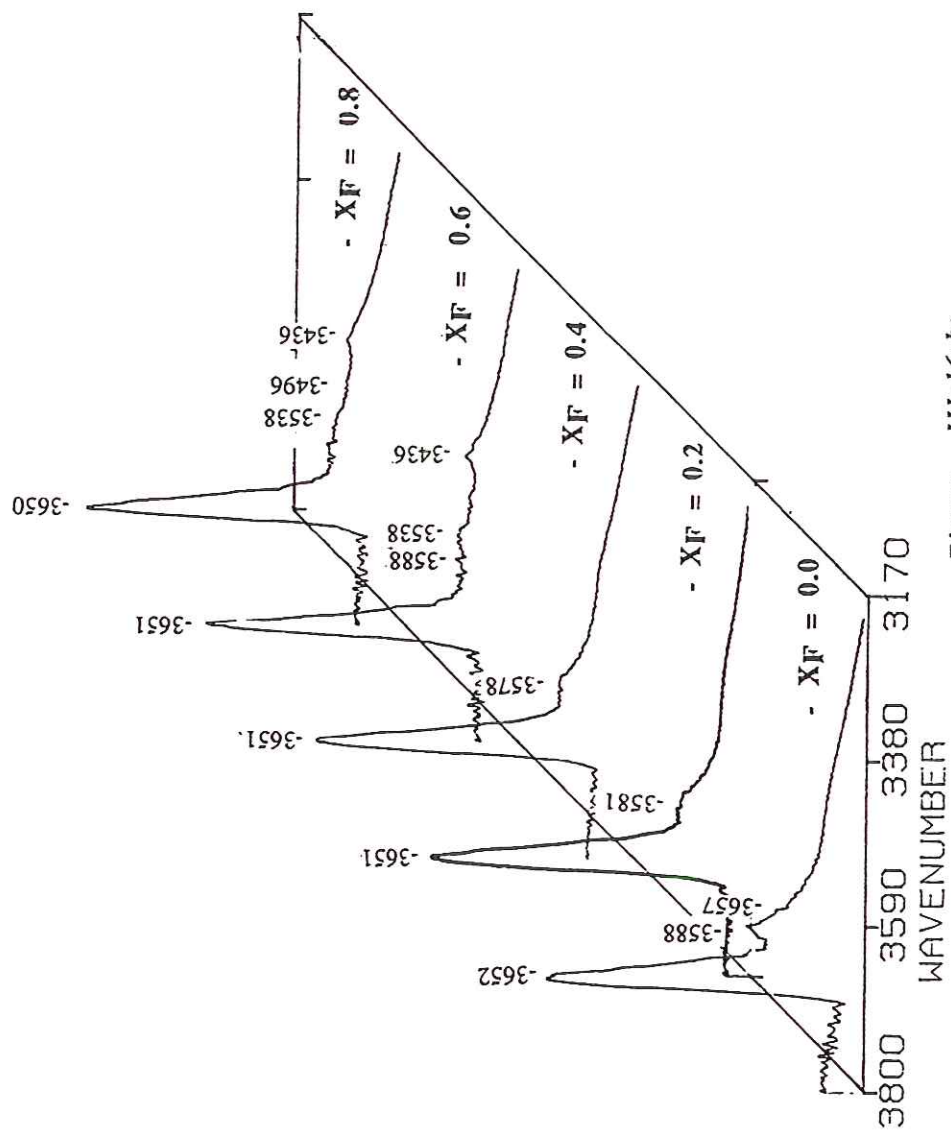


Figure III-16-b2

Fe-eastonite (OH, F) 600°C, NNO

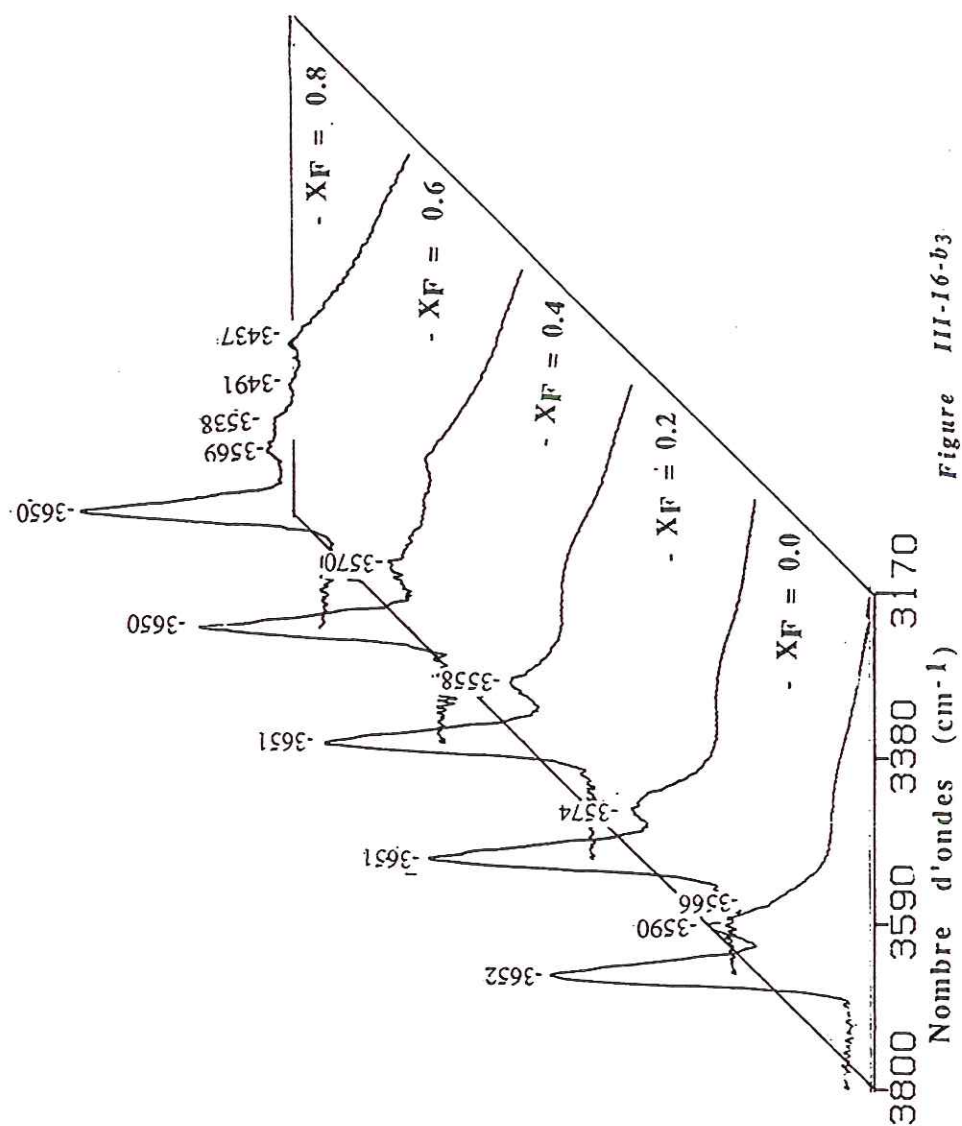


Figure III-16-b3

Es (OH, F)- 720°C, MW et 1kbar

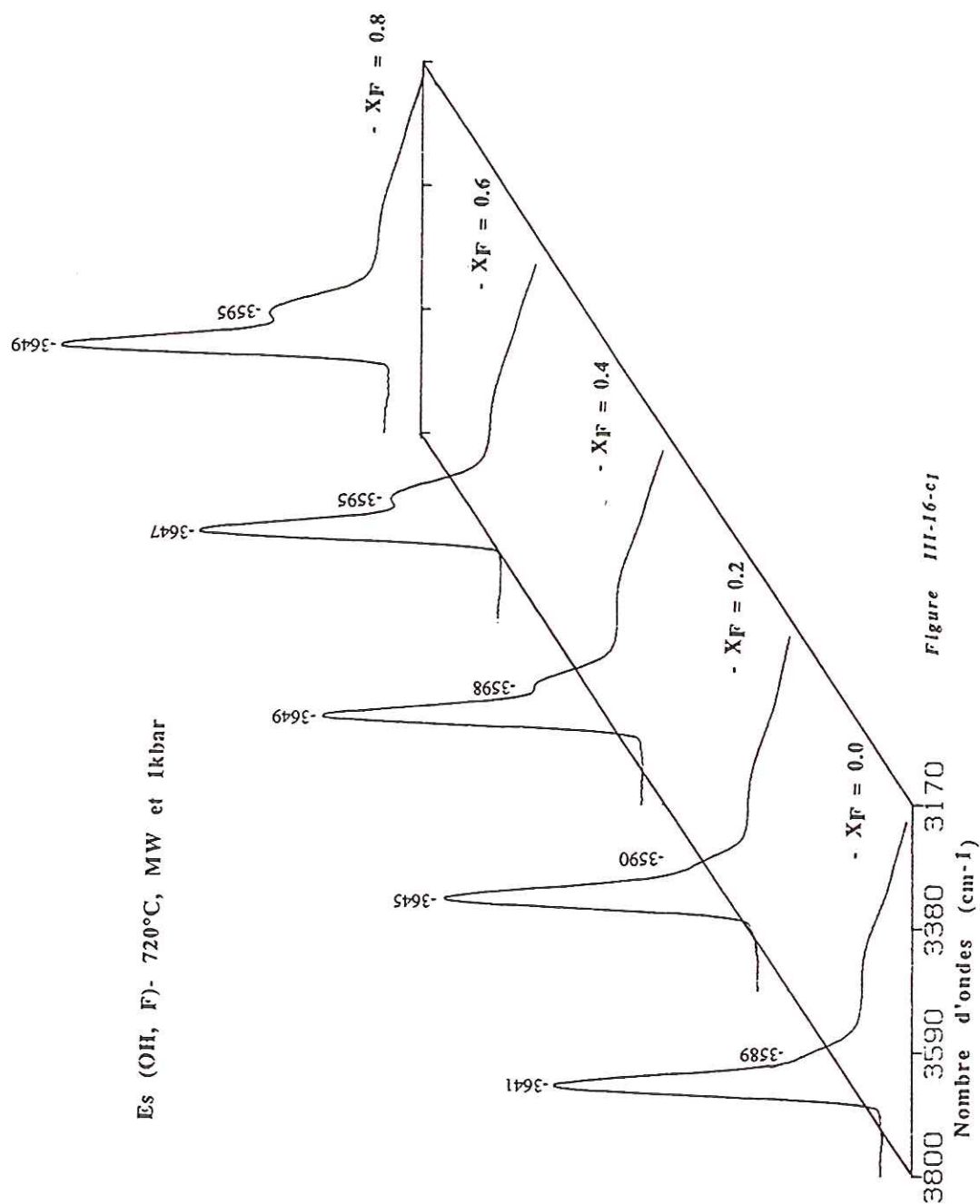


Figure III-16-c1

Es (OH, F)- 600°C, MW

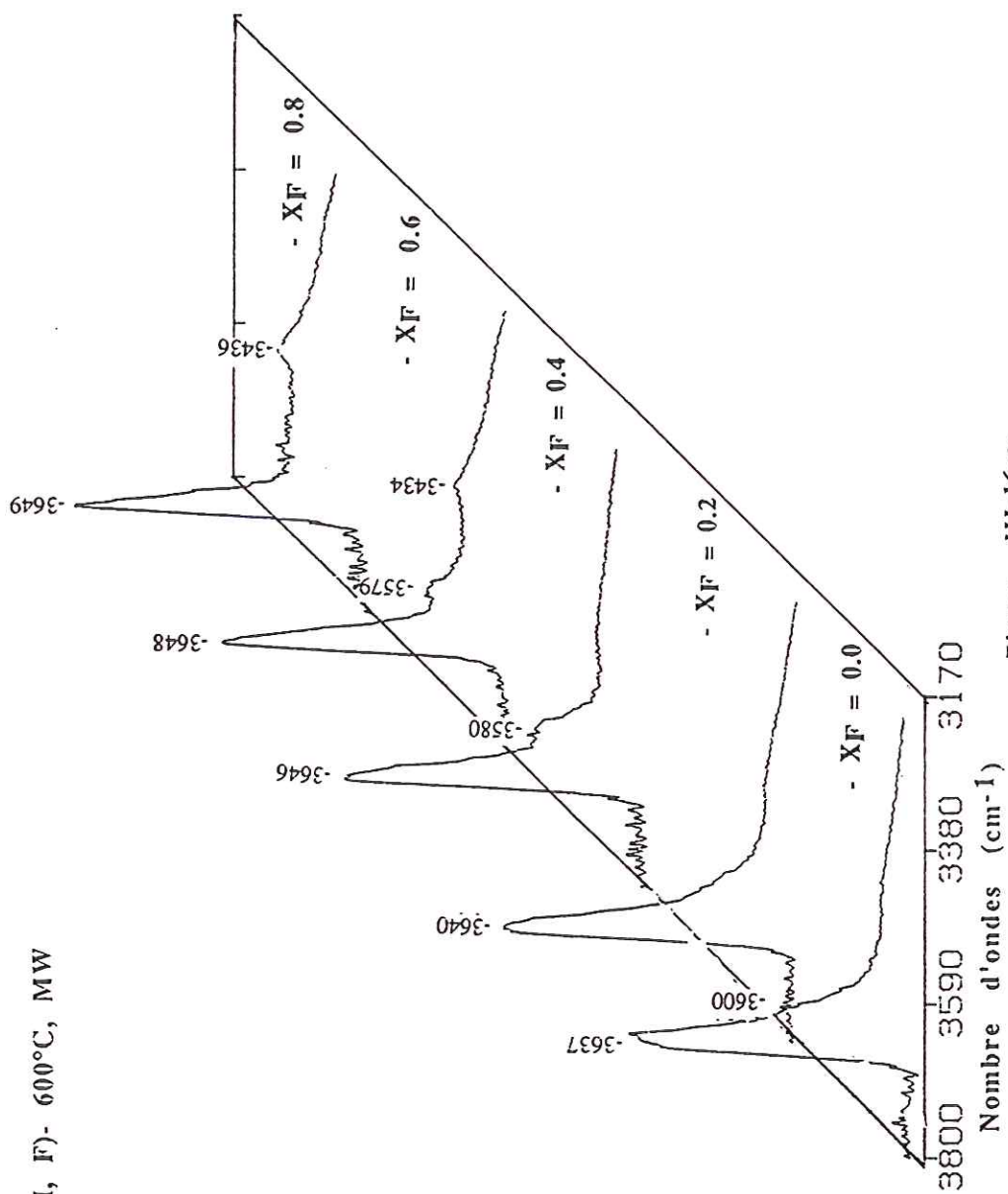


Figure III-16-c2

Es (OH, F) 720°C, NNO

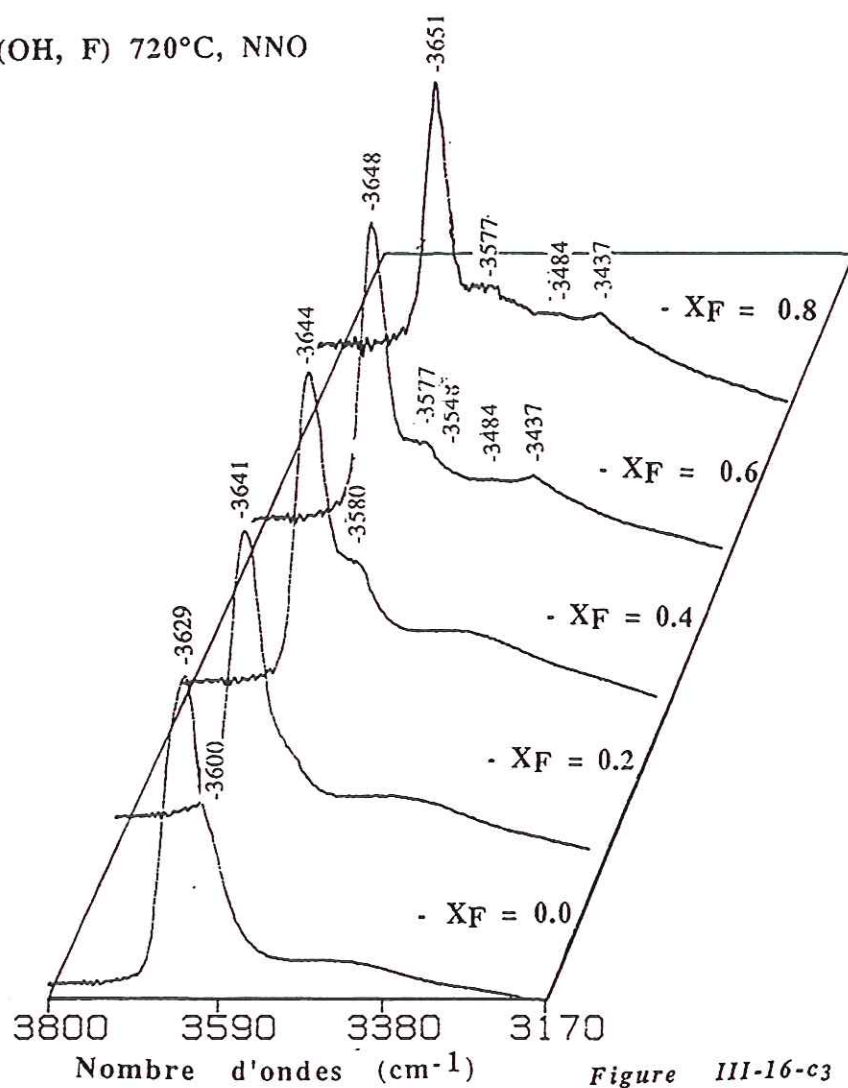


Figure III-16-c3

1-4- Discussion

Ce qui est remarquable encore une fois c'est le comportement structural opposé de l'annite et de Es. Dans le cas présent, il se traduit par une évolution inverse de la fréquence de la bande P en fonction de X_F . Avant que nous procédions à la décomposition des spectres infrarouges dans ce domaine, nous avons expliqué les variations ν_{OH-P} en fonction de X_F comme le résultat de l'effet de compensation de charges sur les tétraèdres des premiers voisins OH (Robert, 1993) ou à l'effet du rapprochement du cation alcalin-fluor comme cela a été proposé récemment dans la richterite (OH,F) (Robert J.-L., communication personnelle). Ces deux phénomènes peuvent expliquer la diminution ν_{OH-P} dans le cas de l'annite ou Fe-eastonite mais n'expliquent pas l'augmentation de ν_{OH-P} dans Es. La décomposition des spectres d'absorption infrarouge, et de diffusion Raman réalisés sur les mêmes séries ont montré que cette bande P est complexe, elle comporte deux composantes (bandes N et Ib). L'évolution inverse que nous observons en fonction de la teneur en fluor est dû à la fluoration préférentielle de certains environnements (fig. III-17).

Dans le cas de l'annite (OH), la bande située vers $3665-3669\text{ cm}^{-1}$ est double, elle comporte une bande de type N ($OH-Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$) et une deuxième bande Ib que nous avons attribuée à des OH associés $Fe^{2+}Fe^{2+}Al^{3+}$. Quand la teneur en fluor augmente dans la structure de l'annite, on observe une diminution de l'intensité de la bande N et une augmentation virtuelle de l'intensité et de la fréquence de la bande Ib. Cela signifie que le fluor s'associe préférentiellement aux environnements $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ par rapport aux associations comportant de l'aluminium (Ib). Ce comportement concorde avec le modèle thermodynamique de Ramberg (1952) qui observe que l'association F-Fe est plus favorable que F-Al. L'annite se montre donc un mica idéal pour illustrer cette exclusion relative F-Al. Cependant, dans le cas de Es (OH,F), nous assistons au phénomène inverse. c'est la bande Ib qui diminue d'intensité en fonction de X_F , alors que la bande N augmente virtuellement d'intensité et de fréquence. Ce résultat est très important, car non seulement il nous a permis d'expliquer l'évolution opposée de la bande P, mais également il démontre que l'association fluor-cations octaédriques n'est pas dictée par la nature de la liaison F-Fe ou F-Al mais par un facteur structural. Il incite également à la prudence dans l'utilisation des résultats de Ramberg (1952) concernant les liaisons F-Fe et F-Al pour

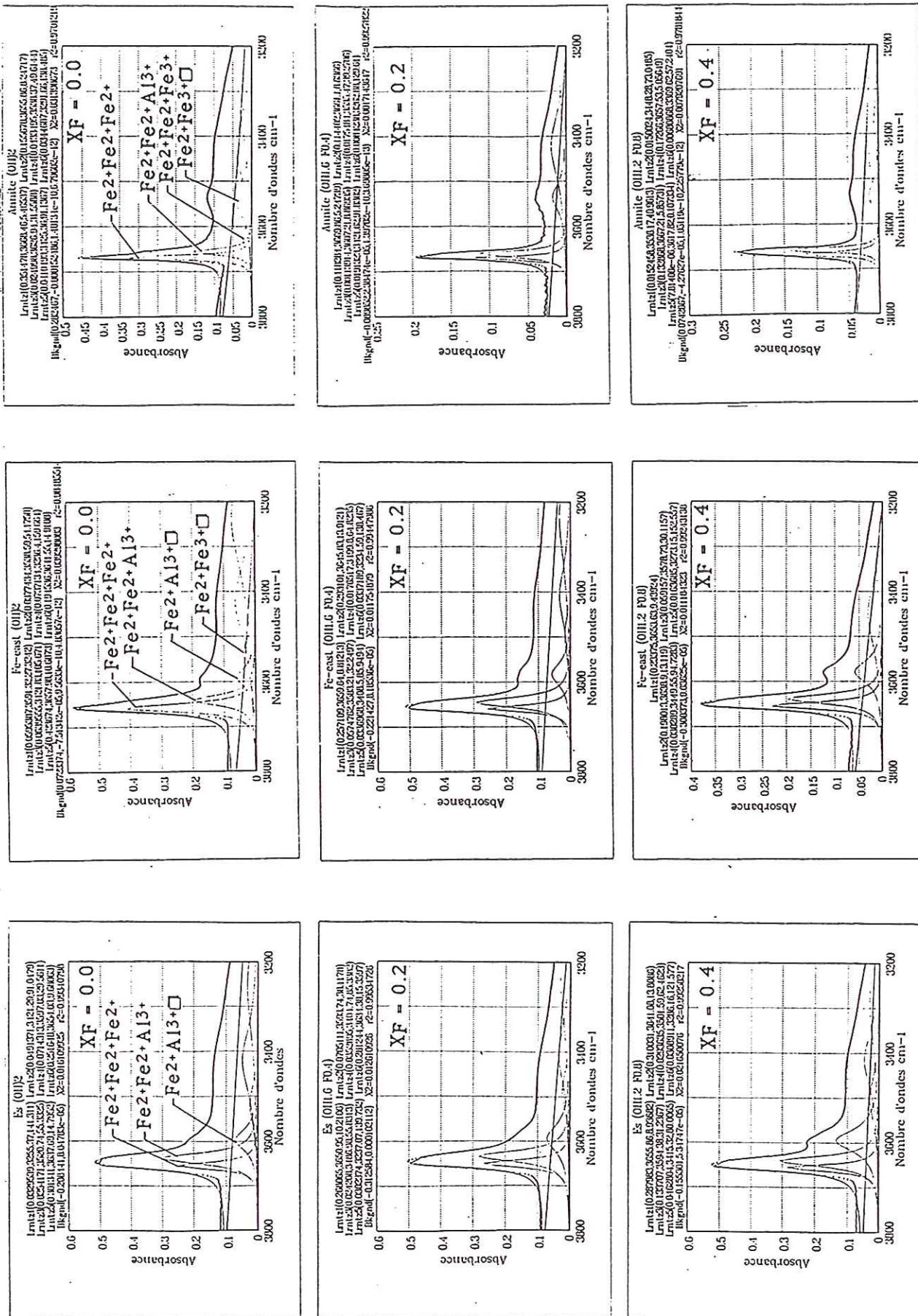


Figure: III-17
Résultats de décomposition des spectres infrarouges (a) et Raman (b) des trois compositions de micas étudiés (Annite, Fe-eastonite et Es (OH,F), 720°C, MW)

expliquer la différence entre les constantes d'équilibre de l'annite et de la sidérophylite comme l'a proposé Munoz (1984). Une deuxième répercussion de ces résultats est que, probablement les variations dimensionnelles qui imposeraient l'enrichissement de la couche octaédrique en Fe^{3+} par rapport à la couche tétraédrique n'est pas le résultat de la variation de la dimension de la couche octaédrique hydroxylée $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_4(\text{OH})_2]$ par rapport à une couche fluorée hypothétique $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_4(\text{F})_2]$ comme nous l'avons suggéré (Rancourt et al., 1995), mais le résultat d'une fluoration préférentielle de certains environnements par rapport à d'autres: c'est le cas de l'annite et de Es où on assiste dans le premier cas à une fluoration préférentielle des environnements N et dans le second des environnements I. Ce phénomène se passe certainement dans deux plans différents par rapport aux axes cristallographiques. Il en résulte une variation opposée ou du moins différente des paramètres de maille et notamment le paramètre b.

On remarquera au passage que Fe-east et annite ont le même comportement vis-à-vis de $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$. Ce point sera développé ultérieurement dans le domaine $200\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.

En dessous, vers les plus basses fréquences, entre 3600 et 3200 cm^{-1} , la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ s'accompagne d'une diminution de l'intensité la bande Ia ($\text{OH}-\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$), d'une augmentation virtuelle d'intensité et d'un élargissement des bandes V dans l'intervalle de composition ($0,0 \leq X_{\text{F}} \leq 0,5$). Quelque soit la composition, on observe des bandes V impliquant de Fe^{3+} . La présence de ces bandes justifie donc l'introduction d'un doublet ferrique lors de la décomposition des spectres Mössbauer de l'annite (OH,F). Vers le pôle fluoré, Ia devient intense autrement dit le mica devient ferrique et acquiert un caractère dioctaédrique.

Dans le cas des micas alumineux (Fe-eastonite et Es), on assiste également à un élargissement des bandes V dans le domaine monophasé ($X_{\text{F}} = 0,2$) puis, vers les compositions riches en fluor, à un éclatement de celles-ci. Ce comportement est attendu, car les OH adjacents aux sites vacants sont difficilement fluorables. Une explication très détaillée sur ce problème a été proposée par Robert et al. (1993) dans le cas de MTM.

1-5- Conclusions

- une fluoration préférentielle est observée pour les environnements trioctaédriques par rapport aux environnements dioctaédriques, ce qui explique pourquoi le partage du fluor est plutôt favorable aux micas trioctaédriques qu'aux micas dioctaédriques dans les roches à deux micas (ex: granite à deux micas, biotite et muscovite);
- cette fluoration préférentielle est dictée par des facteurs structuraux et non pas par la nature des liaisons F-Fe et F-Al;
- la répartition de Fe^{3+} entre les couche octaédrique et tétraédriques est contrôlée par les variations dimensionnelles des couches. Ce processus n'explique pas toujours pourquoi à $f\text{O}_2$ a priori constante la teneur en Fe^{3+} diminue dans le cas de l'annite et augmente dans le cas de Es (OH,F);
- une parfaite complémentarité est mise en évidence, entre les résultats de la spectroscopie Mössbauer et ceux de l'infrarouge, dans l'étude des micas ferreux et fluorés.

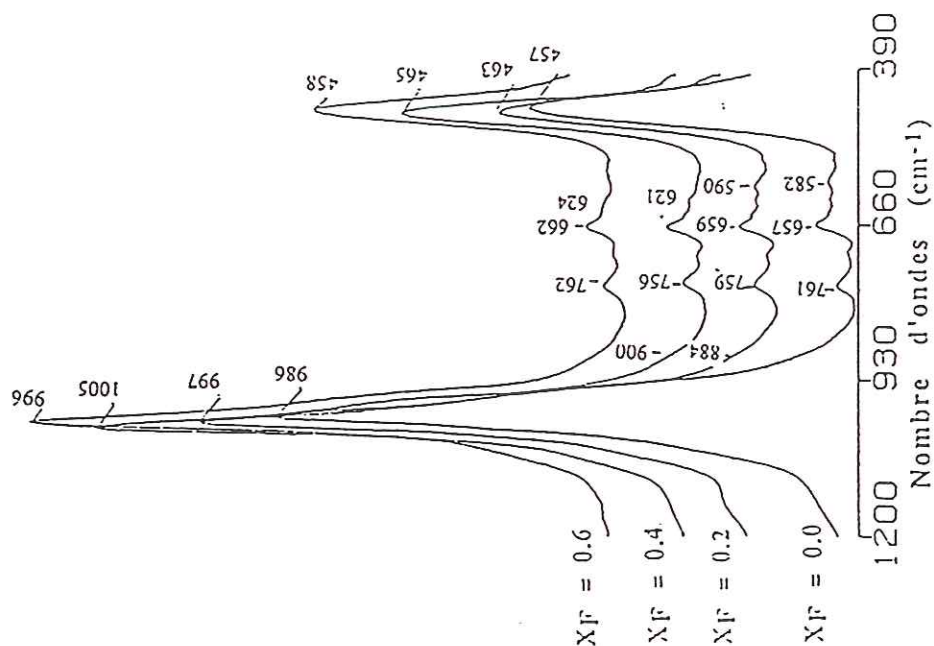
2- Domaine de fréquences (1200-500 cm^{-1})

Nous avons fait remarquer que dans ce domaine de fréquence seules les bandes situées vers 756 cm^{-1} et 614 cm^{-1} dans l'annite ont été affectées par les conditions de synthèse. Lorsque la teneur en fluor augmente dans la structure des trois micas étudiés, se sont les bandes Si-O et la bande correspondant à la déformation des groupements OH qui ont montré des variations perceptibles. Il en résulte que cette étude sera limitée à une seule série (fig. III-19), celle que nous avons traitée par spectrométrie Mössbauer (720°C , MW). Les spectres des autres synthèses sont toutefois présentés en annexe de ce travail (fig. III-1, 2. annexe)

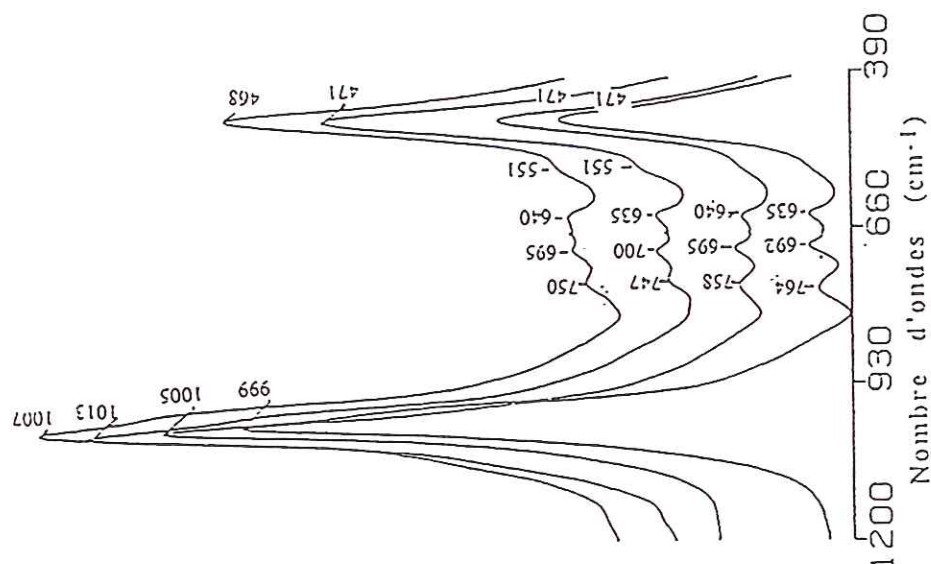
2-1- Annite (OH,F)

La substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ s'accompagne d'une augmentation de la fréquence des vibrations d'élongation Si-O// (fig. III-19). Cette augmentation n'est pas continue mais interrompue vers la limite de solution solide annite-(OH,F). De part et d'autre des Si-O//, hors du domaine monophasé, s'identifient deux bandes que nous attribuons à des Si-O \perp . L'apparition de ces bandes est le résultat de la déviation de la composition tétraédrique de l'annite vers une

Annite (OH, F) 720°C, MW



Fe-eastonite (OH, F) 720°C, MW



Es (OH, F) 720°C, MW

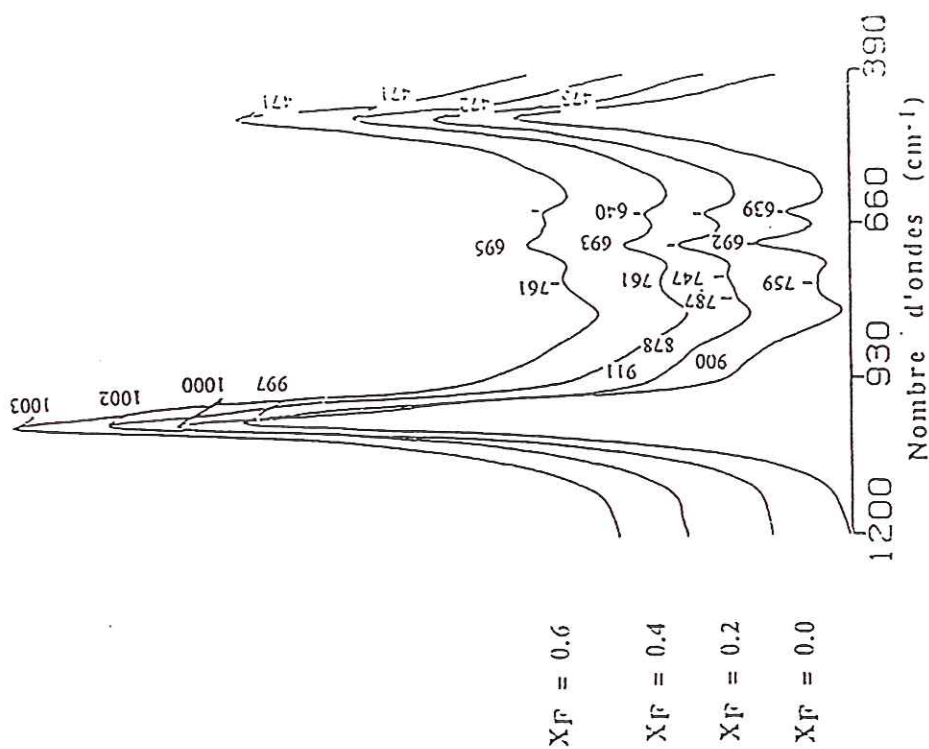


Figure III-18

Spectres infrarouges acquis dans le domaine des vibrations du réseau silicaté (1200-400 cm⁻¹) sur les trois compositions de micas étudiées

composition tétraédrique de type Fe-eastonite, en témoigne l'allure général du spectre dans ce domaine de fréquences (fig. III-1 et 2, annexe). Vers les basses fréquences, on notera la diminution de l'intensité de la bande située vers 618 cm^{-1} correspondant à la déformation des groupements OH. Les énergies des vibrations des groupements Si-O-Si et Al-O \perp paraissent sensibles également à la substitution OH \Rightarrow F. La fréquence de vibration d'élongation des liaisons Al-O \perp (761 cm^{-1}) diminue, alors que celle des Si-O-Si augmente en fonction de X_F .

2-2- Fe-East (OH,F) et Es (OH,F).

Les bandes Si-O// augmentent de fréquence en fonction de la teneur en fluor. Cette augmentation n'est pas continue, elle est interrompue vers $X_F = 0,2-0,4$ (fig. III-19). Vers les basses fréquences, nous avons constaté un élargissement de la bande située vers 915 cm^{-1} (Si-O \perp) dû à la substitution préférentielle des groupements OH. En ce qui concerne les autres bandes, il est très difficile tenant compte de l'étendue de solution solide très restreinte, de déduire des informations objectives.

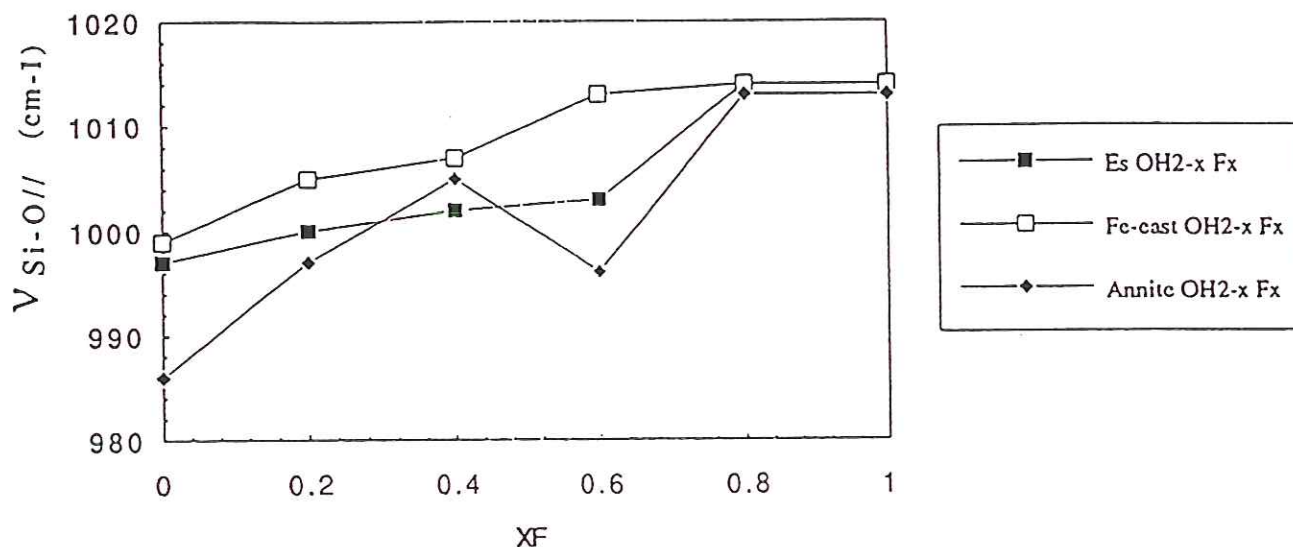


Figure III-19

Évolution de la fréquence de vibration d'élongation des liaisons Si-O// en fonction de la teneur en fluor dans la série (Annite, Fe-eastonite et Es (OH,F) 720°C , MW).

2-3- Discussion

Nous avons expliqué auparavant, le long du joint annite-sidérophyllite, que la substitution $[4]\text{Si} \Rightarrow [4]\text{Al}$ engendre un déficit de charge sur les oxygènes pontants (O1 et O2). Ce déficit de charge est légèrement réduit par des interactions de type $(\text{OH} \cdots \text{O}_p)$ et en grande partie par la déformation de la géométrie du tétraèdre. La substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ supprime les interactions $\text{OH} \cdots \text{O}_p$. Il en résulte davantage de déformation des tétraèdres qui se traduit par un raccourcissement des liaisons Si-O et dans le spectre infrarouge par une augmentation de la fréquence des vibrations des liaisons Si-O//.

Dans les trois compositions de micas étudiées, nous avons enregistré une augmentation de la fréquence d'élongation des liaisons Si-O//. Les limites de solution solide se traduisent par une rupture de pente dans l'évolution de $\nu_{\text{Si-O//}}$ en fonction de X_F , dans l'annite pour $X_F = 0,4-0,5$ et dans la Fe-eastonite et Es, pour $X_F = 0,2-0,3$. Cependant, à la différence de $d(060)$, ν_{OH} , $\nu_{\text{K-O}}$, $\nu_{\text{Si-O//}}$ est en corrélation positive avec la teneur en fluor dans l'annite et Es. Nous avons rencontré le même phénomène dans la corrélation des paramètres Mössbauer (δ et ΔE_Q) à X_F . Cette différence de comportement est due à la nature locale des paramètres δ , ΔE_Q et $\nu_{\text{Si-O}}$.

Il faut souligner enfin que l'amplitude des variations $\nu_{\text{Si-O//}}$ est faible à négligeable par rapport aux fréquences de vibration des liaisons Si-O// du pôle hydroxylé. Ce résultat laisse supposer que la variation du paramètre b ($b = \cos \alpha * 4dt/\sqrt{2}$) est principalement due à la variation de α , plus qu'à la variation des longueurs des liaisons Si-O.

3- Domaine (200-50 cm^{-1})

3-1- Annite (OH,F) (fig. III-22 a)

Nous constatons une augmentation de la fréquence de la bande située à 67 cm^{-1} (mode III) en fonction de X_F (fig. III-20). Cette augmentation n'est pas continue, elle est interrompue à la limite de la solution solide ($X_F = 0,5$). À plus haute fréquence, le massif vers $120-130 \text{ cm}^{-1}$ (mode I et II) éclate en deux composantes, à 116 et 136 cm^{-1} , voire trois. Dans le domaine polyphasé, l'allure générale du spectre est celle de celui de la muscovite (fig. III-21), ce rapprochement confirme le caractère fortement dioctaédrique que nous avons observé dans le domaine de vibrations d'élongation des groupements hydroxyles.

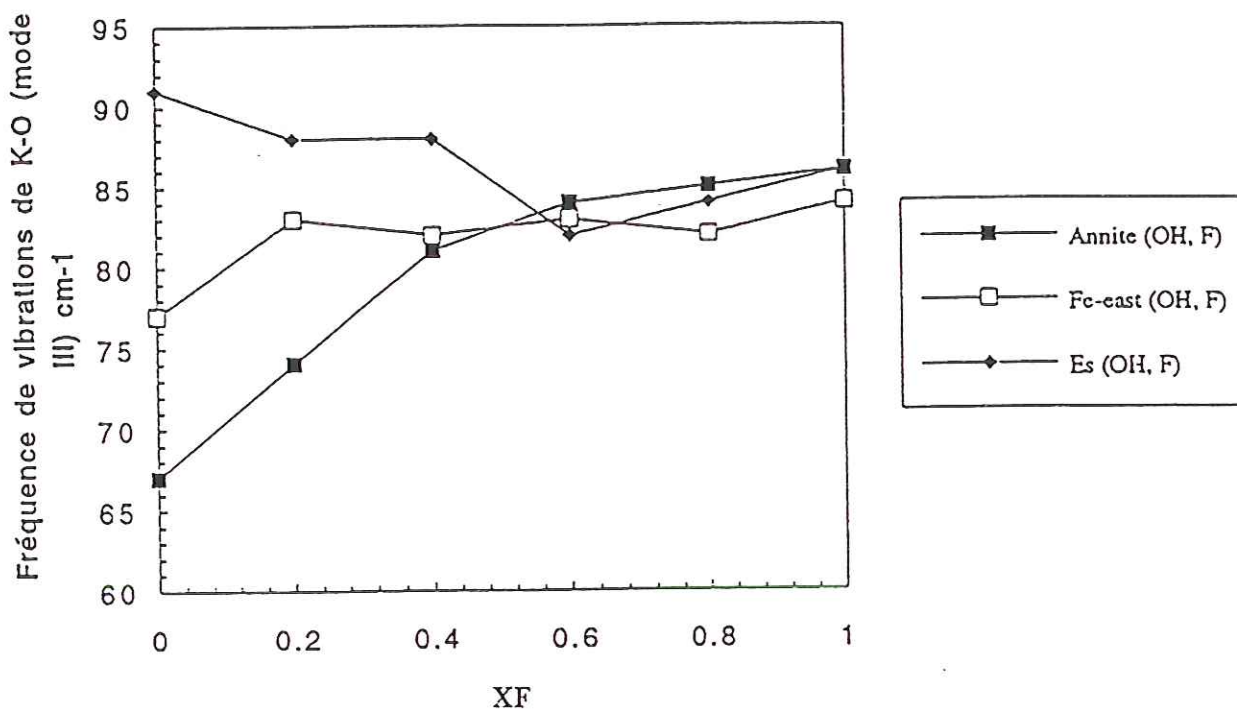


Figure III-20

Évolution de la fréquence de vibration d'élongation des liaisons K-O (mode III) en fonction de la teneur en fluor dans la série (Annite, Fe-eastonite et Es (OH,F) 720°C, MW).

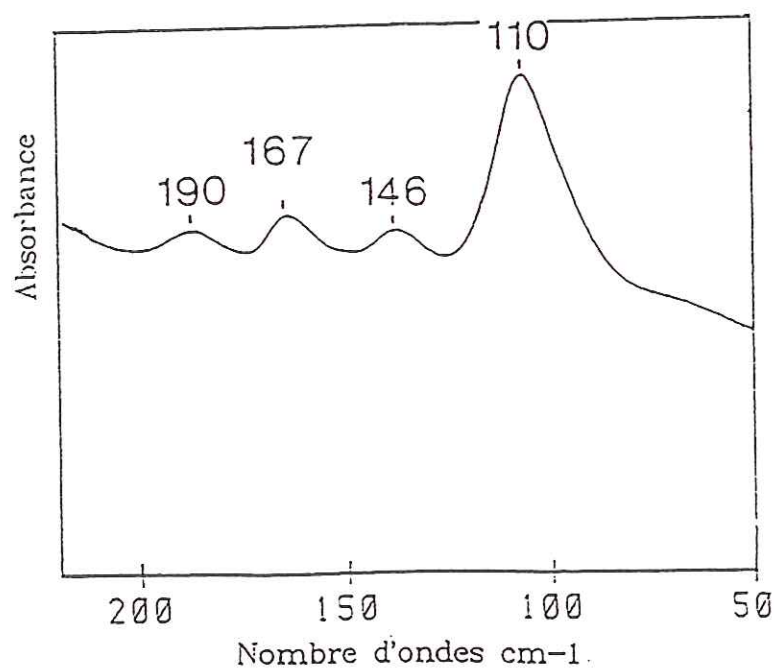


Figure III-21

Spectres infrarouge lointain de la muscovite (Laperche, 1991).

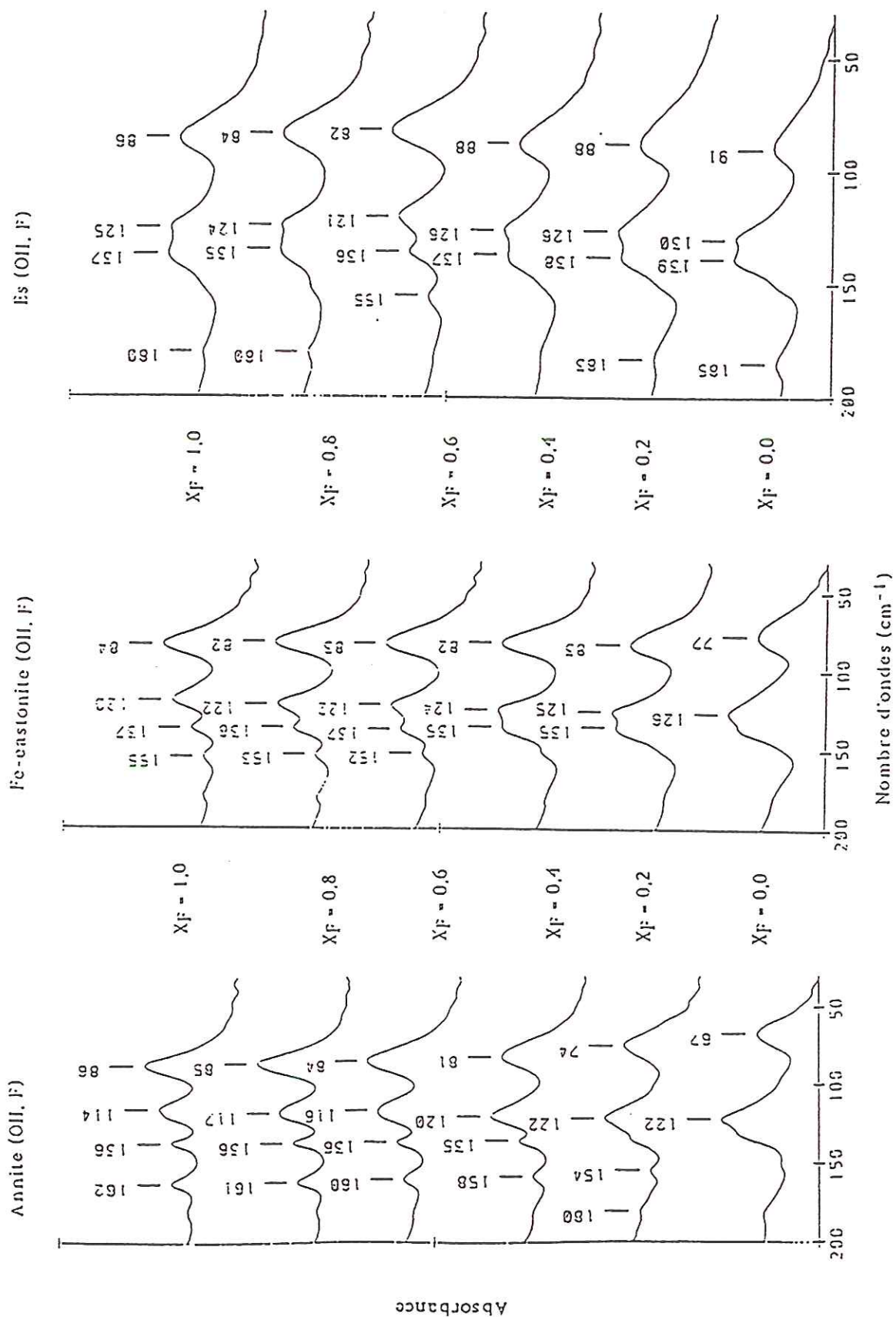


Figure III-22

Spectres infrarouges acquis dans le domaine de vibration K-O (200-50 cm⁻¹) sur les trois compositions de micas étudiés

3-2- *Fe-eastonite (OH,F) (fig. III-22 b)*

Une nette augmentation de la fréquence de la vibration K-O (mode III) est enregistrée dans le domaine monophasé (fig. III-20). Au-delà de $X_F = 0,2$, vers le pôle fluoré, la fréquence varie entre 83 et 84 cm^{-1} . Les bandes vers 126-136 cm^{-1} (mode I et II) se séparent de la même manière que dans l'annite (OH,F).

3-3- *Es (OH,F) (fig. III-22 c)*

La bande située vers 91 cm^{-1} (mode III) diminue de fréquence avec une rupture de pente vers $X_F = 0,2-0,4$ (fig. III-20). Le massif vers 130 et 139 cm^{-1} s'élargit, la composante située à 130 cm^{-1} paraît plus sensible à la substitution OH \Rightarrow F.

3-4- *Discussion*

L'évolution de la fréquence de l'ensemble des bandes et notamment celles correspondant aux vibrations I, II et III de Ishii et al. (1967), dépend de la géométrie du site alcalin. Concernant le massif situé vers 121-140 cm^{-1} , tenant compte de la résolution spectrale, la superposition de plus de deux composantes et l'étendue très restreinte des solutions solides dans les micas alumineux, il est difficile de proposer une explication claire. Cependant, l'évolution des composantes de ce massif confirme la nature opposée des modes I et II et la dissymétrie de la géométrie du site alcalin (géométrie ditrigonale) à mesure que le mica s'enrichit en fluor. La bande située dans le domaine de fréquence 67-91 cm^{-1} est attribuée au mode III de Ishii et al. (1967). Elle augmente de fréquence dans le cas de l'annite et la Fe-eastonite (OH,F). Ce même comportement a été mentionné récemment par Schroeder (1990) dans la phlogopite fluorée. Par ailleurs, dans Es-(OH,F), l'application de la relation (1) de Tateyama et al. (1977) suggère une augmentation des distances K-O_{courte} alors que dans l'annite et Fe-eastonite (OH,F) celle-ci diminue (fig. III-23)

$$d_{(\text{K-O})_{\text{courte}}} = 3.676 - 0.0076 \cdot \nu_K \text{ \AA} \quad (1)$$

ν_K : représente la fréquence de vibration du polyèdre anionique du potassium (mode III).

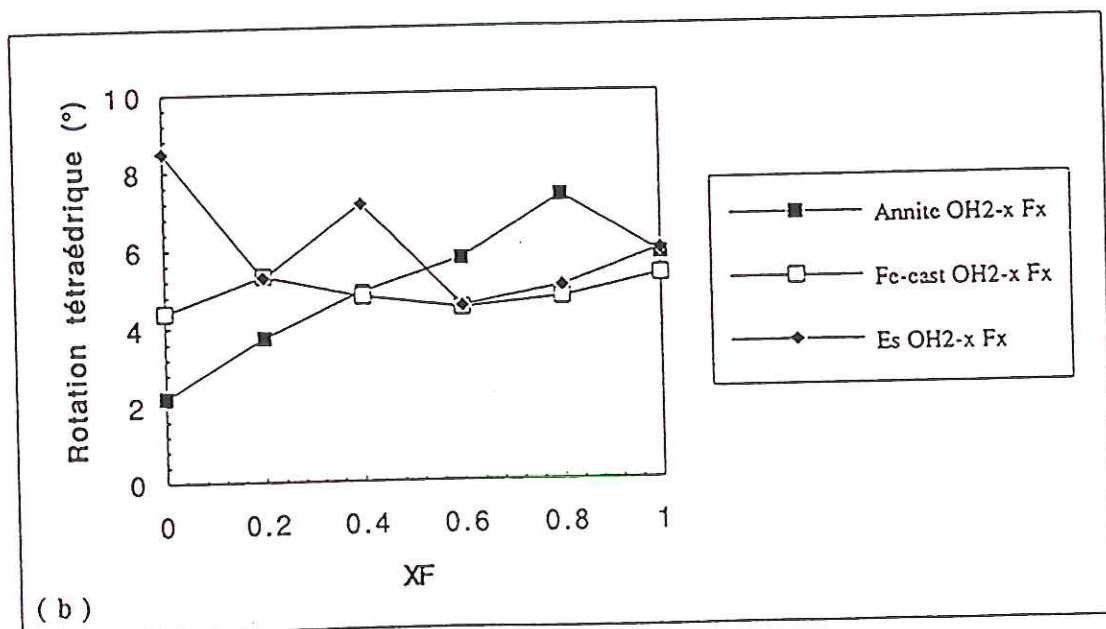
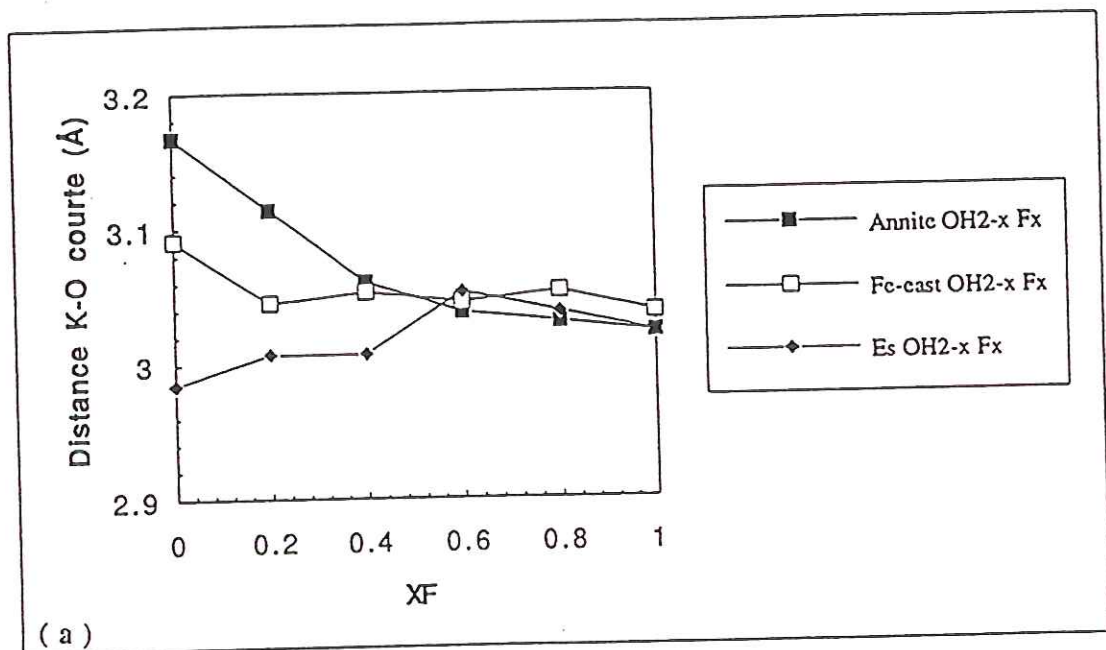


Figure III-23

Corrélations de a- la distance K-O_{courte} et de b- la rotation tétraédrique α (calculée à partir de la fréquence du mode III) avec la teneur nominale en fluor dans les trois séries de micas étudiées.

Nous assistons une fois de plus à un comportement structural diamétralement opposé entre l'annite, Fe-eastonite et Es vis-à-vis de la substitution OH => F. Le calcul de la rotation tétraédrique α à partir de la relation (2) de Tateyama et al. (1977) (fig. III-23 b) a montré que la géométrie du site alcalin se ferme dans le cas de l'annite et de la Fe-east alors que dans Es, il a tendance à s'ouvrir.

$$\alpha = \arctan (\sqrt{3} - 6 * \sqrt{d_{(K-O)}}^2 - 0.25 * [(d_{001} - 6.642)^2] / b) \quad (2)$$

L'ouverture du site alcalin est maximale dans l'annite ($\alpha = 1$ à 2°), l'écart dimensionnel entre les feuillets tétra- et octaédriques est presque nul. Les distorsions structurales induites par la substitution OH => F ne peuvent pas se produire autrement que dans le sens de la fermeture du site alcalin dans le cas de l'annite et de l'ouverture dans Es. On verra donc se produire des variations chimiques locales entre le feuillet tétra et octaédrique afin de réduire les distorsions induites par la substitution OH => F. Nous avons démontré à travers les mesures infrarouge et Mössbauer que ces variations se réalisent par une substitution de type $([6]Fe^{3+} + [4]Al^{3+} \rightleftharpoons [6]Al^{3+} + [4]Fe^{3+})$. Or, cette adaptation dimensionnelle des feuillets n'est pas un processus continu, Il existe un seuil dimensionnel critique contrôlé par la chimie locale des feuillets qui ne peut pas indéfiniment varier et également par la coordinence du potassium.

☛ Concernant la première relation (facteur dimensionnel-composition), nous avons calculé le paramètre Δ à partir des affinements de structures sur des micas potassiques ($K > 0,9$) trioctaédriques de composition tétraédrique ($Si > 2,9$) (Bailey, 1984).

$$\Delta = 2\sqrt{3}e_b - 3\sqrt{2}d_o \text{ \AA}$$

Δ : exprime l'écart dimensionnel entre les feuillets tétra- et octaédrique selon l'axe b (Toraya, 1981), il est lié à la rotation tétraédrique par la relation:

$$\alpha (^\circ) = 35,44 \Delta + 11,09$$

déduite du calcul de la droite de régression. Les résultats ont été projetés en fonction de la rotation tétraédrique avec ceux obtenus sur une série de micas potassiques germanifères de composition $[4]Ge > 2,9$ (fig. III-24 a). On remarque premièrement qu'il existe un "gap" structural entre les deux séries, et d'autre part que concernant les micas, au-delà de $\alpha = 9^\circ$ et $\Delta = 0,58 \text{ \AA}$,

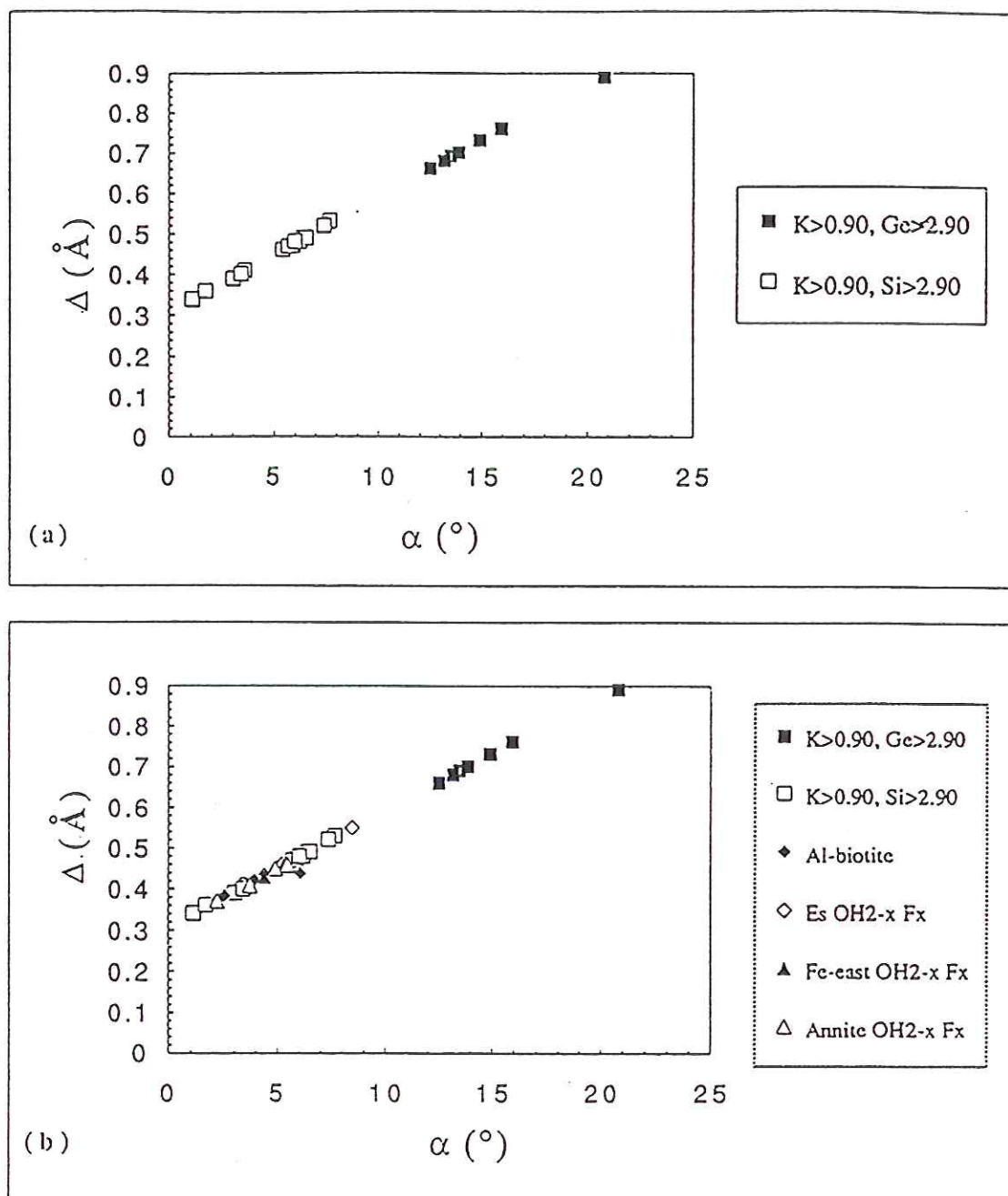


Figure III-24

a- Relation entre Δ (calculé à partir de la relation de Toraya, 1981) et de α (mesurés par les affinements des structures de plusieurs micas trioctaédriques et à caractère mixte diocta-trioctaédrique).

b- Relations entre les valeurs de Δ et de α obtenues à partir des micas étudiés (α est calculé à partir des données infrarouge).

il est impossible que le mica soit structuralement stable. Les mesures de la rotation tétraédrique sur la série de micas que nous avons étudiée se situent exactement dans cet intervalle ($0 < \alpha < 10$ et $0,3 < \Delta < 0,6$), au-delà de $\alpha = 8-9^\circ$, l'écart dimensionnel entre les feuillets est tel que l'adaptation par la variation de la chimie locale et/ou les distorsions locales ne peut y remédier.

☛ La Fe-eastonite se montre un mica idéal pour discuter l'effet de la coordinence du potassium. La structure de ce mica est intermédiaire entre celle de l'annite et celle de la sidérophyllite, toutes les mesures que nous avons effectuées par diffraction des rayons X ou par infrarouge en témoignent. Le potassium est en coordinence [12] dans l'annite (Hazen et Burnham, 1973) et fort probablement dans la Fe-eastonite, bien que la géométrie du site alcalin soit légèrement distordue ($\alpha = 4,4^\circ$) à cause de la substitution d'une molécule de Al-Tschermak. Quand la teneur du fluor augmente dans la structure de Fe-eastonite, l'adaptation dimensionnelle se fait en fonction des variations chimiques locales (possibles) et du degré de distorsion du site alcalin (contrôlé en partie par la coordinence du potassium). A $X_F = 0,2$, Fe-eastonite atteint le seuil dimensionnel critique, la rotation tétraédrique ($\alpha = 5,3^\circ$) est égale à celle de l'annite (OH_1, F_1), car le potassium est toujours en coordinence [12].

A la limite de la solution solide entre l'annite et la sidérophyllite (pour la composition Es -OH), le potassium est en coordinence [6]. La fermeture du site alcalin est maximale. Hazen et Burnham (1973), Robert (1976) ont montré respectivement dans des micas de synthèse que le potassium peut bloquer la rotation α et donc davantage de substitution de molécule de type Al-Tschermak. En présence du fluor, les variations dimensionnelles dans Es ne peuvent se faire que dans le sens de l'ouverture du site alcalin. Et c'est en effet dans le sens de l'ouverture du site alcalin que la structure de ce mica a évolué en fonction de X_F . Ce comportement peut expliquer pourquoi nous avons observé une légère augmentation de la teneur en Fe^{3+} dans ce mica.

5- Conclusions

- les acquisitions infrarouges dans le domaine (200-50 cm^{-1}) ont apporté la preuve que la substitution $OH \Rightarrow F$ induit des distorsions et des modifications dimensionnelles autant que tout autre ion pouvant se substituer dans la structure des biotites;

- la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ dépend de plusieurs paramètres dont des facteurs structuraux. La nature de la liaison fluor-cations octaédriques influence la répartition du fluor dans la couche octaédrique, mais n'exerce pas de rôle particulier dans la stabilité des biotites comme l'a suggéré Munoz (1984).

- l'annite et la Fe-eastonite ont un comportement structural similaire vis-à-vis de la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$, alors que celui de Es serait proche de celui de la sidérophyllite. Il est fort probable que la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ puisse être plus étendue dans la sidérophyllite, si celle-ci était stable.

Chapitre IV

Cristallochimie des micas dans le système:

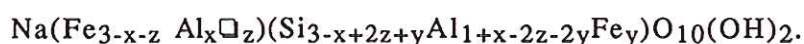
$\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$

I- RESULTATS D'OBSERVATION OPTIQUE ET DE DIFFRACTOMÉTRIE DES RAYONS X

+ Rappel

Les micas visés appartiennent à deux domaines de compositions. Le premier groupe se situe le long du joint Na-annite - Na-sidérophylite. Le mécanisme de substitution permettant de décrire la solution solide entre ces deux pôles est celui dit de type Al-Tschermak. Le second domaine se situe vers le pôle MTF (mica tétrasilicique ferreux sodique: $\text{Na}(\text{Fe}_{2,5}\square_{0,5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et le pôle hypothétique PH: $\text{NaFe}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,

Toutes les compositions concernées s'inscrivent dans la formule structurale suivante:



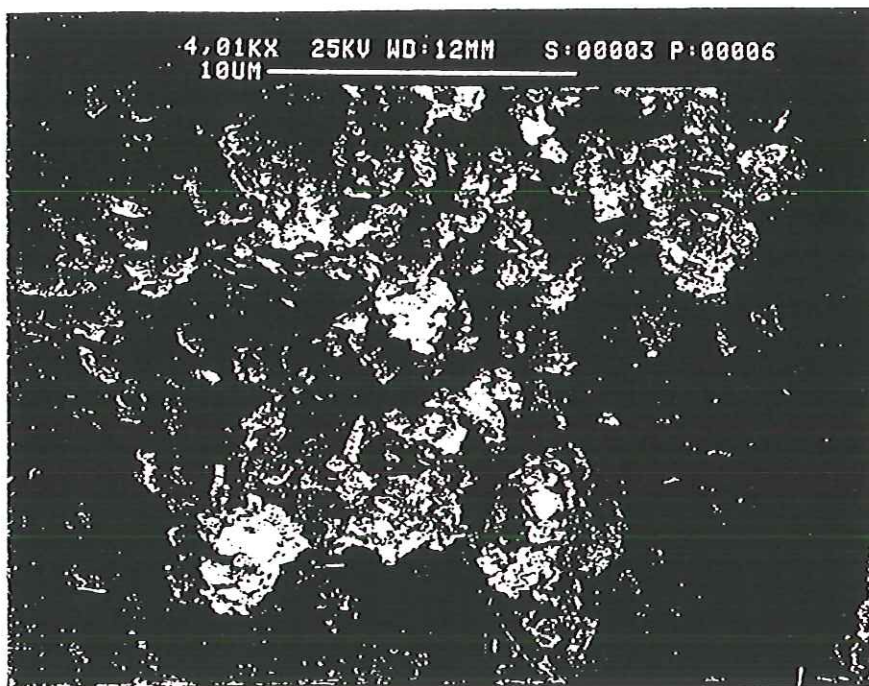
et sont décrites respectivement par les paramètres, x qui détermine le taux de substitution de type Al-Tschermak appliquée au pôle annite, y qui fixe la proportion du pôle PH et z celle de MTF. La combinaison de y et z permet d'étudier le domaine ternaire annite-MTF-PH.

+ Résultats expérimentaux

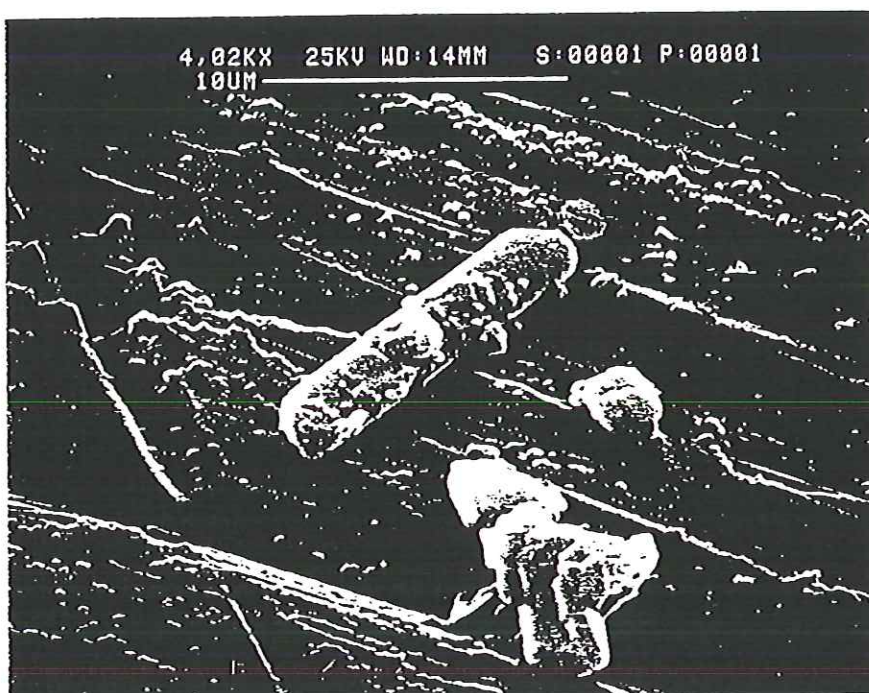
1- 600°C, MW et 1kbar

1-1- Domaine alumineux, $\text{Al} \geq 1$

Aucune des compositions le long du joint Na-annite - Na-sidérophylite n'a produit de mica (tab. IV-1, annexe). La composition correspondant au pôle Na-annite ($x = 0$) a produit de la fayalite et de la néphéline. Pour ($x > 0$), vers la Na-sidérophylite, nous avons cristallisé une phase argileuse (interstratifié montmorillonite-chlorite), caractérisée par les pics à 7,7 Å et 15 Å, associée à de la néphéline et de la fayalite en quantité de plus en plus faible à mesure que la composition s'enrichit en aluminium. Vers le pôle sidérophylite, cette "argile" persiste en association avec une phase que nous n'avons pas pu identifier. Au microscope électronique à balayage (photo IV-1), cette phase se présente sous forme de baguettes d'une dizaine de microns. En présence de l'assemblage tampon magnétite-fer, à 500°C et à 5kbar, Franz et Althaus (1976) sont arrivés à un résultat similaire, mais avec des assemblages différents: mica, montmorillonite, magnétite et albite dans le cas de Na-Fe-eastonite et mica, magnétite et une argile pour la Na-sidérophylite (tab. IV-1)



$x = 1$



$x = 0.7$

Photo.IV-1

Photos MEB des produits de synthèse correspondant aux compositions $x = 0,7$ et 1, obtenus à 600°C avec MW.

| Compositions de départ | | | | Phases reconstruées | T°C | P (kbar) |
|------------------------|-----|--------------------------------|------------------|---------------------------------|-----|----------|
| Na ₂ O | FeO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | | | |
| MI | | | | | | |
| 0.5 | 1 | 0.5 | 4 | ab + fay + ml | 500 | 5 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 3.5 | ab + qz + pa + chl | 485 | 5 |
| 0.5 | 2 | 1.5 | 2 | mc + mt + eml | 500 | 5 |
| 0.5 | 2.5 | 1 | 2.5 | Na-an + mm + pa/mm + mt + ab | 500 | 5 |
| 0.5* | 2.5 | 0 | 4 | amp (arv) + qz | | |
| NNO | | | | | | |
| 0.5 | 1 | 0.5 | 4 | mt + qz + ab | 500 | 5 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 3.5 | mt + ab + pa + Na-an | 500 | 5 |
| 0.5 | 2 | 1.5 | 2 | mc + mt + eml | 500 | 5 |
| 0.5 | 2.5 | 1 | 2.5 | pa + mt + eml + ab | 500 | 5 |

Tableau:IV-1

Compositions de départ et produits obtenus à 500°C, magnétite-Fer et 5kbar, d'après Franz et Althaus (1976). *: Franz et Althaus (1974). Mt : magnétite, ab: albite, arv: arfedsonite, eml: smectite, qz: quartz et Na-ann: Na-annite

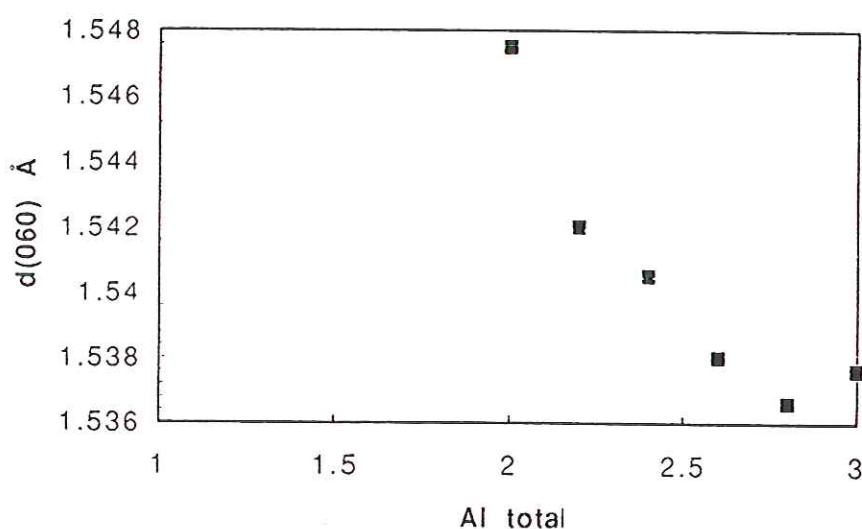


Figure IV-1

Évolution de d(060) en fonction de la teneur en aluminium dans les micas sodiques appartenant au joint Na-annite-sidérophyllite (600°C, NNO).

1-2- *Domaine hypoalumineux, $Al \leq 1$*

Les compositions expérimentées n'ont pas produit une phase mica (tab. IV-2 annexe). Vers les compositions ferreuses, nous avons cristallisé une amphibole dont le diagramme de diffraction des rayons X est celui d'une arfvedsonite, de la néphéline et de la fayalite. Cet assemblage de phases change vers les compositions pauvres en aluminium en: amphibole, quartz et fayalite. A 500°C, en présence de l'assemblage tampon magnétite-fer et à 5kbar, Franz et Althaus (1974) trouvent un résultat similaire sur le pôle Na-MTF (tab. IV-1).

2- 600°C, NNO et 1kbar

2-1- *Domaine alumineux, $Al \geq 1$*

-a- *Na-annite - Na-sidérophyllite*

La composition Na-annite ($x = 0$), a produit de l'albite et de la magnétite (tab. IV-3, annexe). Dans l'intervalle de composition ($0,2 < x \leq 0,4$), nous avons obtenu, outre de la magnétite et de l'albite, un mica sodique hydraté (présence d'eau dans l'espace interfoliaire). Nous avons noté dès la compositions $x = 0,3$, la présence des trois hydrates décrits par Carman (1974): Hydrate II, correspond à 5 molécules de H_2O par sodium, hydrate I, à $2H_2O$ et hydrate 0, à $0H_2O$. Ils sont identifiés par leurs distances réticulaires $d(001)$: 14,8 Å pour l'hydrate II, 12,2 Å pour l'hydrate I et vers 9,7 Å l'hydrate 0 (fig. IV-3). Tlili (1990) a observé uniquement les hydrates (H0 et HI), dans des conditions de saturation d'eau, sur des micas obtenus dans le même système et dans des conditions similaires de fO_2 . La composition Na-Fe-eastonite a produit une phase mica uniquement, hydraté (photo IV-2). L'étendue de la solution solide Na-annite - Na-sidérophyllite est limitée au domaine de composition ($0,5 \leq x \leq 1$). Sur le diagramme de diffraction de rayons X, les réflexions majeures sont très faibles, voire absentes, ce qui traduit le caractère désordonné de ces micas. Les distances réticulaires $d(060)$ diminuent de façon continue à mesure que la teneur en aluminium augmente dans le mica (fig. IV-1), dans le même temps, le site alcalin se ferme* (fig. IV-2).

*Une approximation a été commise dans le calcul de la rotation tétraédrique α , car ces micas sodiques sont de polytype 1Md.



Photo IV-2

Photo MEB de mica sodique ($x = 0,5$).

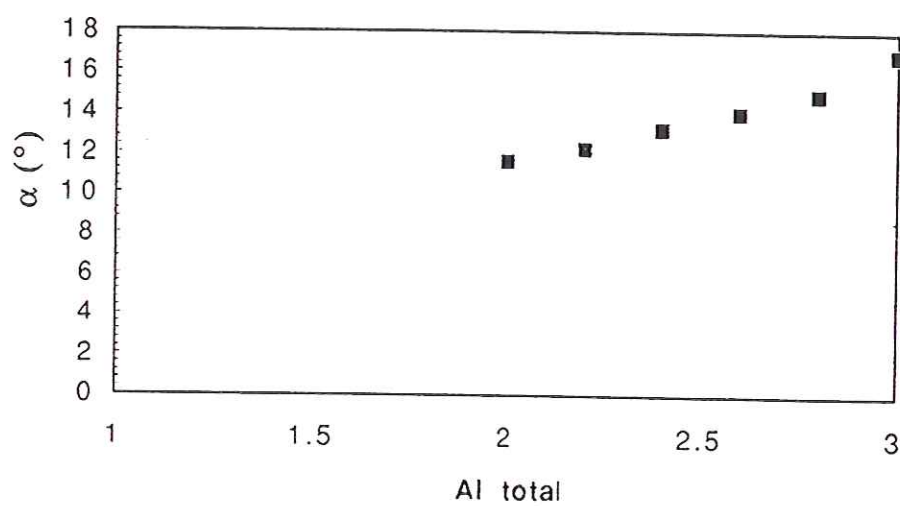
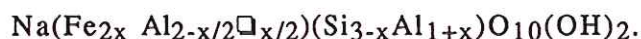


Figure IV-2

Évolution de la rotation tétraédrique α en fonction de la composition (x) le long du joint Na-Fe-eastonite--Na-sidérophyllite (600°C, NNO).

En parallèle, la proportion des hydrates change, on passe d'un mica à trois hydrates (Fe-eastonite) à deux hydrates H0 et H1 (sidérophyllite, fig. IV-3). La proportion des hydrates dépend de la composition et précisément de la géométrie du site alcalin. Une situation similaire a été observée dans le système magnésien sodique par Liu (1989).

-b- (*Na-eastonite--Na-sidérophyllite*)-paragonite:



Les compositions expérimentées appartiennent au joint Na-annite-paragonite et Na-sidérophyllite-paragonite. L'extension de la solution solide en direction du pôle dioctaédrique est très réduite. Au-delà de la composition $y = 0,1$, le mica est associé au corindon et à du spinelle, puis à de l'albite et du corindon vers la paragonite (tab. IV-4, annexe). Le pôle paragonite est métastable dans ces conditions (Chatterjee, 1970).

2- *Domaine hypoalumineux, $\text{Al} \leq 1$*

Aucune des compositions appartenant aux joints annite-MTF, annite-PH ou intermédiaires n'a cristallisé du mica (tab. IV-5, annexe). Vers les compositions ferreuses, nous avons obtenu une amphibole, de la néphéline, de la fayalite et de la magnétite. Cet assemblage de phases change vers les compositions pauvres en aluminium, en amphibole + quartz .

3- *Discussion*

Mise à part l'évolution des hydrates en fonction de la composition et dont une explication détaillée a été présentée par Liu (1989), il est important de souligner le rôle structural de l'eau dans la stabilité de ces micas. Dans le cas de l'annite potassique, l'ouverture du site alcalin est maximale ($\alpha \approx 1^\circ$). Le sodium a un rayon ionique très faible (1,39 Å en coordinence [12] et 1,02 Å en coordinence [6]) pour que l'eau ou le pouvoir d'adaptation des couches tétraédriques et octaédriques puissent remédier à la différence de rayon ionique entre le sodium et le potassium. Le sodium, ne peut se fixer que dans des sites interfoliaires suffisamment fermés. Faute d'une fermeture suffisante, soit la phase est instable comme par exemple le pôle annite, soit l'espace interfoliaire est hydraté, comme dans les micas ferro-alumineux. L'équivalent sodique de l'annite ne peut pas être stable contrairement à ce qu'indique le travail de Weidner et Carman (1968). Ce résultat rejoint ceux de Rutherford

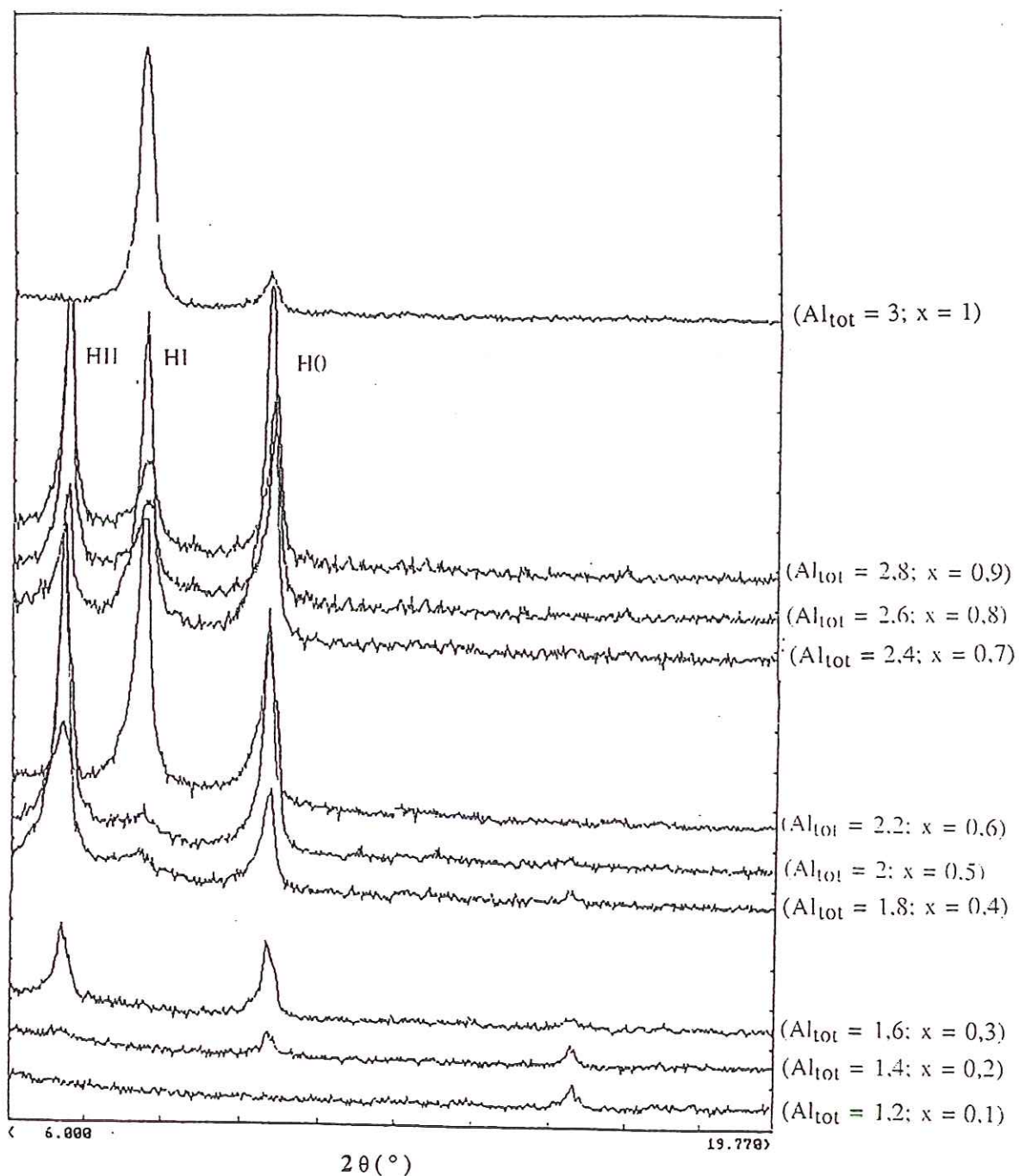
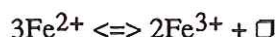
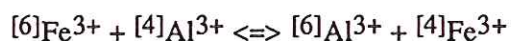


Figure IV-3

Diffractogrammes des rayons X dans le domaine angulaire ($6^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$) indiquant l'évolution de la proportion des hydrates en fonction de la composition (x).

(1969), et de McCauley et Newnham (1971) qui démontre que la géométrie du site alcalin est en grande partie contrôlée par la composition des couches Te et Oc. La nature du cation alcalin y contribue pour 10%. Lorsque la composition se déplace vers la sidérophylite, la substitution $[6]\text{Fe} + [4]\text{Si} \Rightarrow [6]\text{Al} + [4]\text{Al}$ induit une fermeture du site alcalin de plus en plus importante à mesure que la teneur en aluminium augmente. Dans les premières compositions ($x = 0,1$ et $0,2$), la dimension du site alcalin est encore trop large pour fixer le sodium. C'est à partir de $x = 0,3-0,4$ qu'on commence à stabiliser le sodium dans le site alcalin et par conséquent le mica. Au pôle Na-sidérophylite, le site alcalin est au maximum de son fermeture ($\alpha \approx 17^\circ$), deux molécules d'eau par sodium sont suffisantes pour stabiliser le cation alcalin dans la structure du mica.

Par rapport à la première série d'expériences (600°C et MW) où nous n'avons pas obtenu de mica, on suppose qu'en raison des conditions plus oxydantes, des substitutions de type:



ont également jouer un rôle dans la stabilité de ces micas. Hypothèse que nous aurons l'occasion de vérifier par spectrométries infrarouge et Mössbauer.

4-Substitution OH \Rightarrow F

Seules les compositions fluorées ont été expérimentées, six compositions le long du joint annite-sidérophylite ont été étudiées (tab. IV-6). Nous avons noté, malgré la présence de la magnétite en très faible quantité (2 à 3%), la présence d'un mica majoritaire au pôle annite ($X_F = 1$). De même, pour les compositions alumineuses. On remarquera que ces micas ne présentent que l'hydrate 0 avec une faible contribution des hydrates I. L'hydrate II est absent (fig. IV-4). Il ressort encore une fois de ces expériences et particulièrement dans le cas de l'annite-F, que l'effet stabilisateur du fluor est purement structural. Le fluor modifie la dimension de la couche octaédrique, et indirectement celle de la couche tétraédrique suite aux substitutions intracristallines. Il induit, comme nous l'avons montré dans la K-annite (OH,F), une fermeture du site alcalin. Le sodium est ainsi stabilisé dans le site alcalin, seul persiste l'hydrate I.

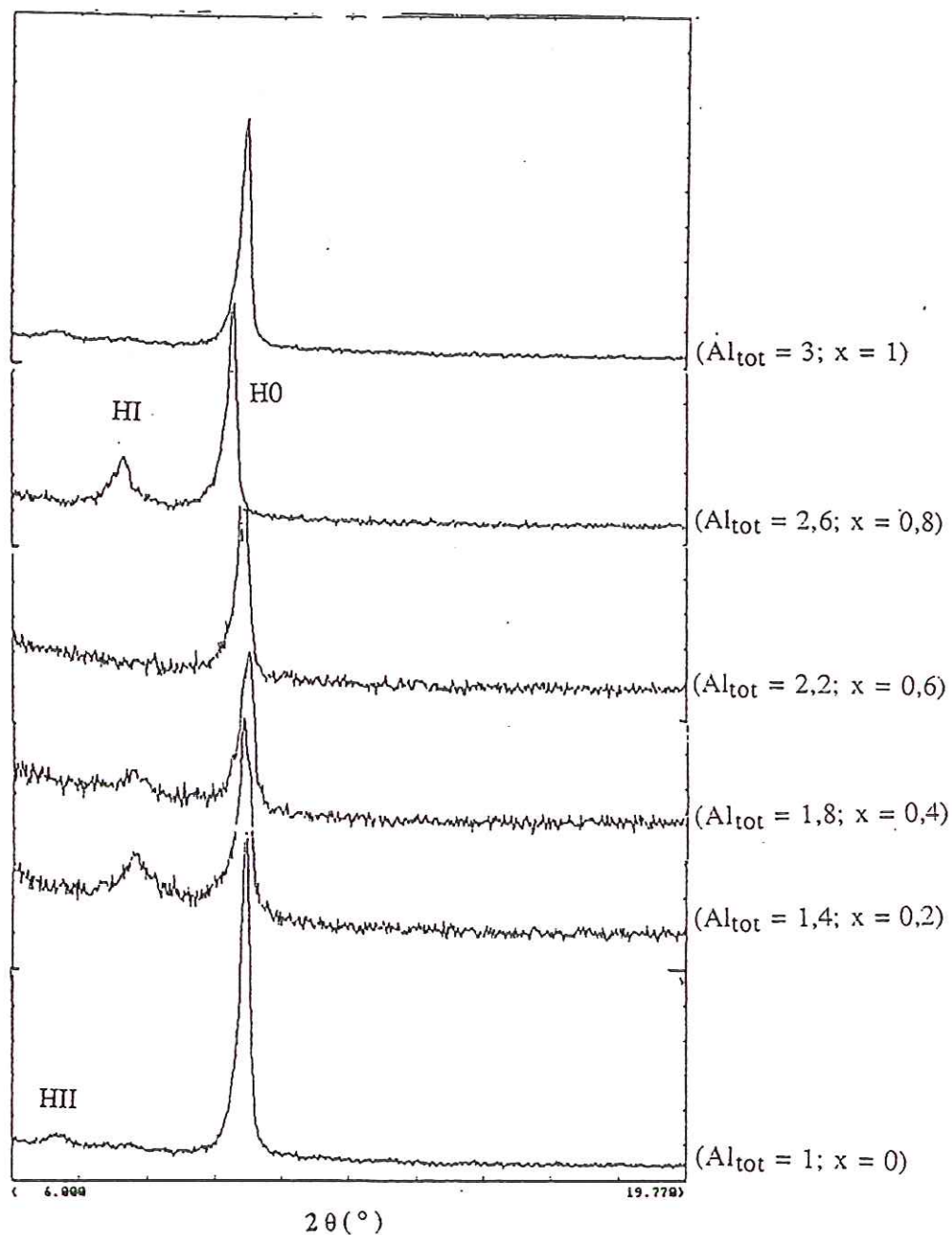


Figure IV-4

Diffractogrammes des rayons X dans le domaine angulaire ($6^{\circ} \leq 2\theta \leq 20^{\circ}$) montrant l'évolution de la proportion des hydrates en fonction de la composition (x). X_F est théoriquement égal à 1.

II- Spectrométrie infrarouge

Joint Na-annite - Na-sidérophyllite (600°C, NNO et 1kbar)

Rappelons que seules les compositions situées dans l'intervalle de compositions $0,5 \leq x \leq 1$ ont donné une phase unique. L'intérêt de l'utilisation de l'infrarouge s'inscrit toujours dans le cadre d'attribution précise des bandes afin d'accéder à la chimie locale et aux caractéristiques structurales dans les micas en général. Dans le cas présent, des micas sodiques.

1- Domaine de fréquences (3800-3200 cm^{-1})

Le spectre de ces micas présente deux bandes: une première bande située vers (3640-3610 cm^{-1}) et une seconde bande aussi large que la première, située dans le domaine de fréquence (3590-3545 cm^{-1}). A première vue, et par analogie avec les spectres des équivalents potassiques, ces deux bandes sont complexes (fig. IV-5).

La décomposition des spectres infrarouge de ces micas (fig. IV-6) montre que chacune de ces bandes comporte deux composantes:

- vers les hautes fréquences (3640-3610 cm^{-1}), nous distinguons deux bandes d'élongation des groupements OH. Une première bande située vers 3640 cm^{-1} que nous attribuons à des vibrations des groupements OH associés à 3Fe^{2+} (bande N) et une seconde bande de type Ib qui correspond aux vibrations des groupements OH associés à $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+})$, avec $\nu_{\text{OH-Ib}} = 3620 \text{ cm}^{-1}$;

- vers les basses fréquences (3600-3540 cm^{-1}) nous trouvons une première bande vers 3590 cm^{-1} très large et caractéristique de vibrations d'élongation des OH adjacents à des environnements dioctaédriques. Nous attribuons cette bande à des vibrations de groupements OH adjacents à $\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}\square$ (Vb'). Puis une seconde bande située vers 3540 cm^{-1} de type Vb qui correspond à des vibrations de OH $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\square)$. Ces attributions sont en accord avec celles que nous avons établies dans les équivalents potassiques, dans la série annite-sidérophyllite (600°C, NNO) et sont par conséquent justifiées par les mêmes arguments (chap. II).

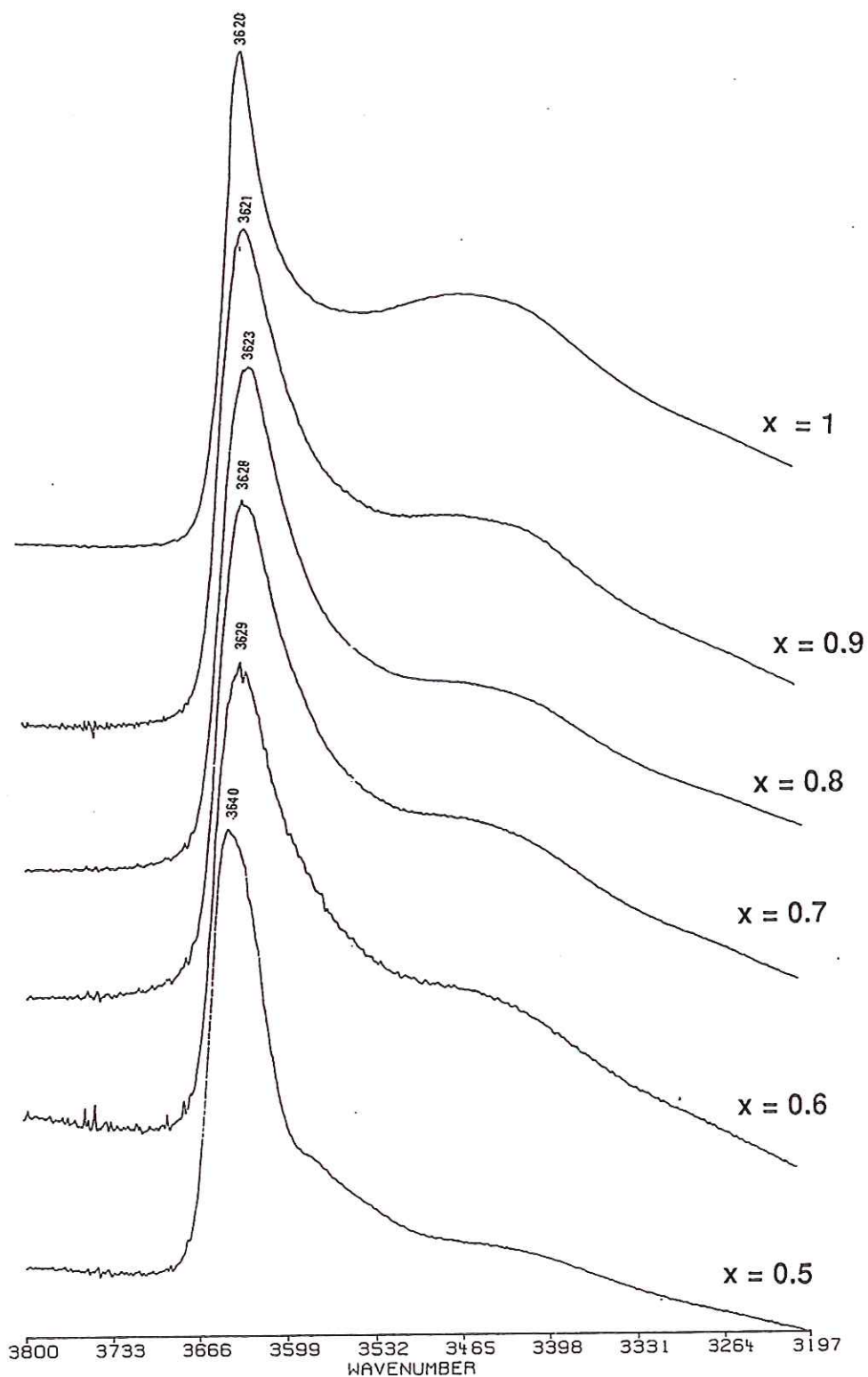


Figure IV-5

Spectres infrarouges dans le domaine ($3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) des micas sodiques appartenant au joint Na-Fe-eastonite-Na-sidérophyllite.

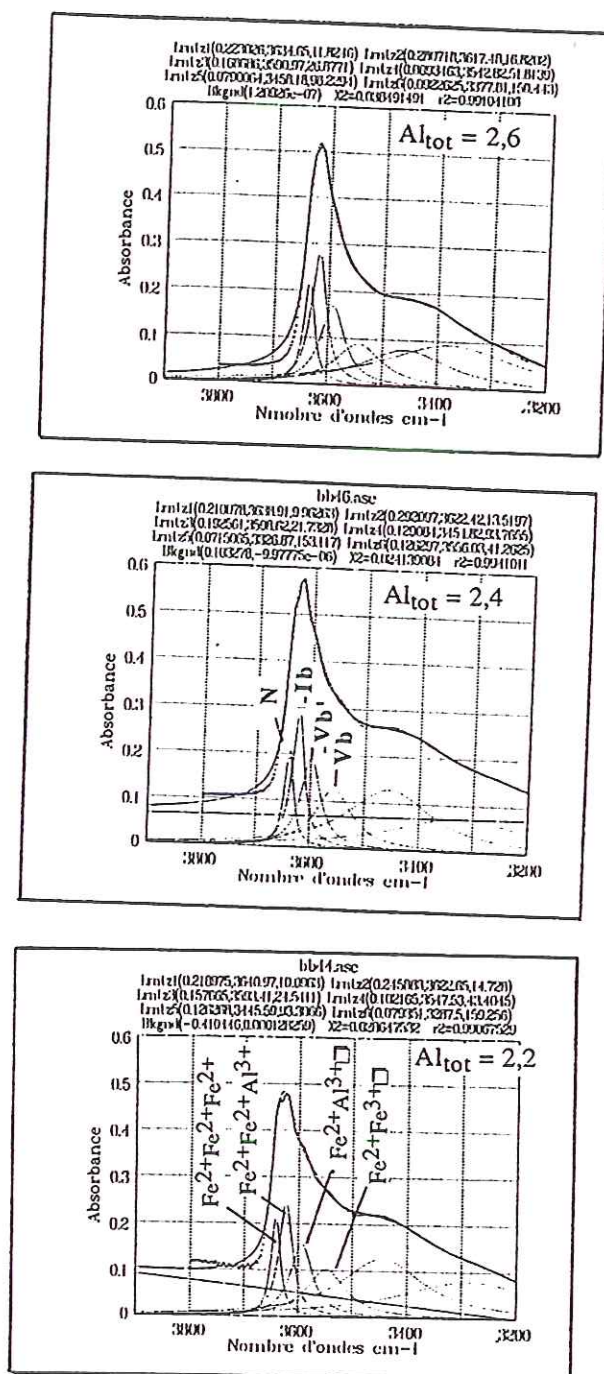


Figure IV-6

Décomposition des spectres infrarouge dans le domaine (3800-3200 cm^{-1}) des micas sodiques appartenant au joint Na-Fe-eastonite- Na-sidérophyllite.

Tlili (1990) propose une attribution différente. Il attribue la bande V b à I₁ (OH-Fe²⁺+Fe²⁺+Fe³⁺) et celle vers 3620 cm⁻¹ à des vibrations OH associés Fe²⁺+Fe²⁺+Fe²⁺ (N'): cette bande correspond aux vibrations d'élongations des groupements OH écrantés par l'eau interfoliaire Na⁺.....H₂O.....+HO-3Fe²⁺. Ces attributions sont peu probables ou du moins peu justifiées. Concernant la bande I₁, la présence de Fe³⁺ n'est pas exclusive aux environnements saturés (trioctaédriques) comme le sous-entend l'argumentation de Tlili (1990), Fe³⁺ peut se trouver également dans les environnements dioctaédriques comme c'est le cas de V b. En ce qui concerne la seconde bande N', nous n'avons relevé aucun argument pouvant justifier cette attribution dans le travail de Tlili (1990). Des acquisition infrarouges sous pression partielle d'eau contrôlée seraient souhaitables.

Les acquisitions que nous avons réalisées sur des échantillons chauffés à différentes températures suggèrent (fig. IV-7) que l'élargissement observé vers 3600 cm⁻¹ est dû la contribution de l'eau moléculaire libre et aux vibrations dues aux OH adjacents aux sites vacants.

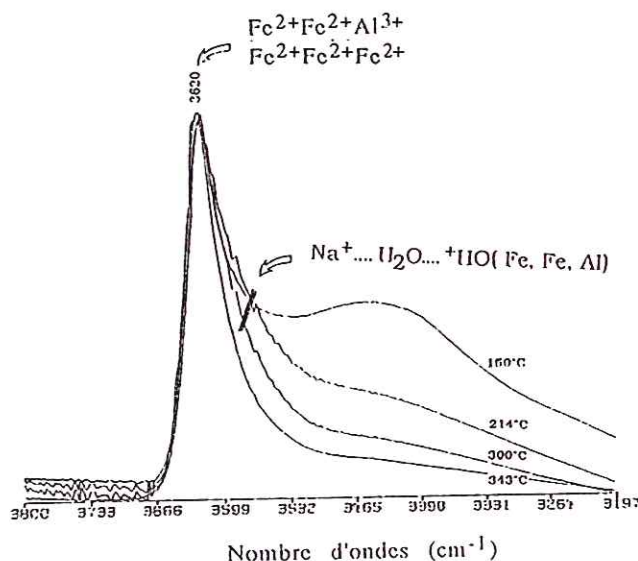


Figure IV-7

Spectres infrarouges acquis dans le domaine 3800-3200 cm⁻¹ et sur un échantillon de Na-sidérophylite chauffé à différentes températures

Une dernière remarque concerne la différence de fréquence 10 à 15 cm⁻¹ des vibrations OH, notamment pour les bandes N, entre les séries potassique et sodique pour une même composition tétra- et octaédrique de départ (ex $\nu_{OH-N} = 3640$ cm⁻¹ dans Na-Fe-eastonite et $\nu_{OH-N} = 3654$ cm⁻¹ dans K-Fe-eastonite). Ce phénomène ne peut être dû au sodium puisqu'il a la même

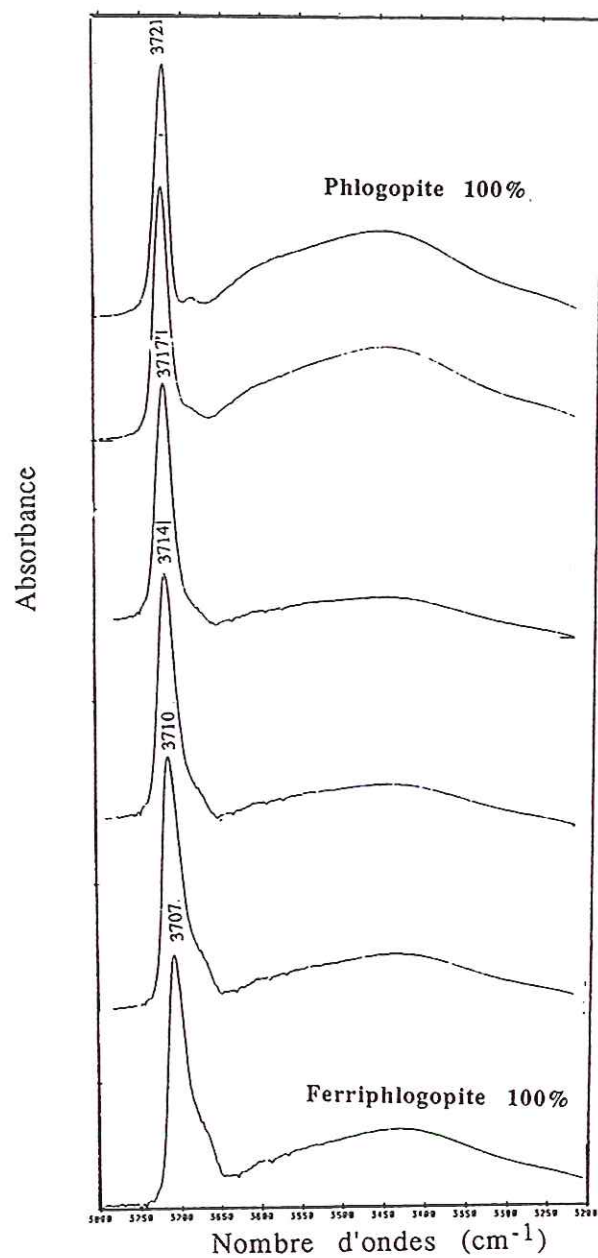


Figure IV-8

Spectres infrarouge dans le domaine (3800-3200 cm^{-1}) de micas potassiques appartenant au joint phlogopite-ferriphlogopite.

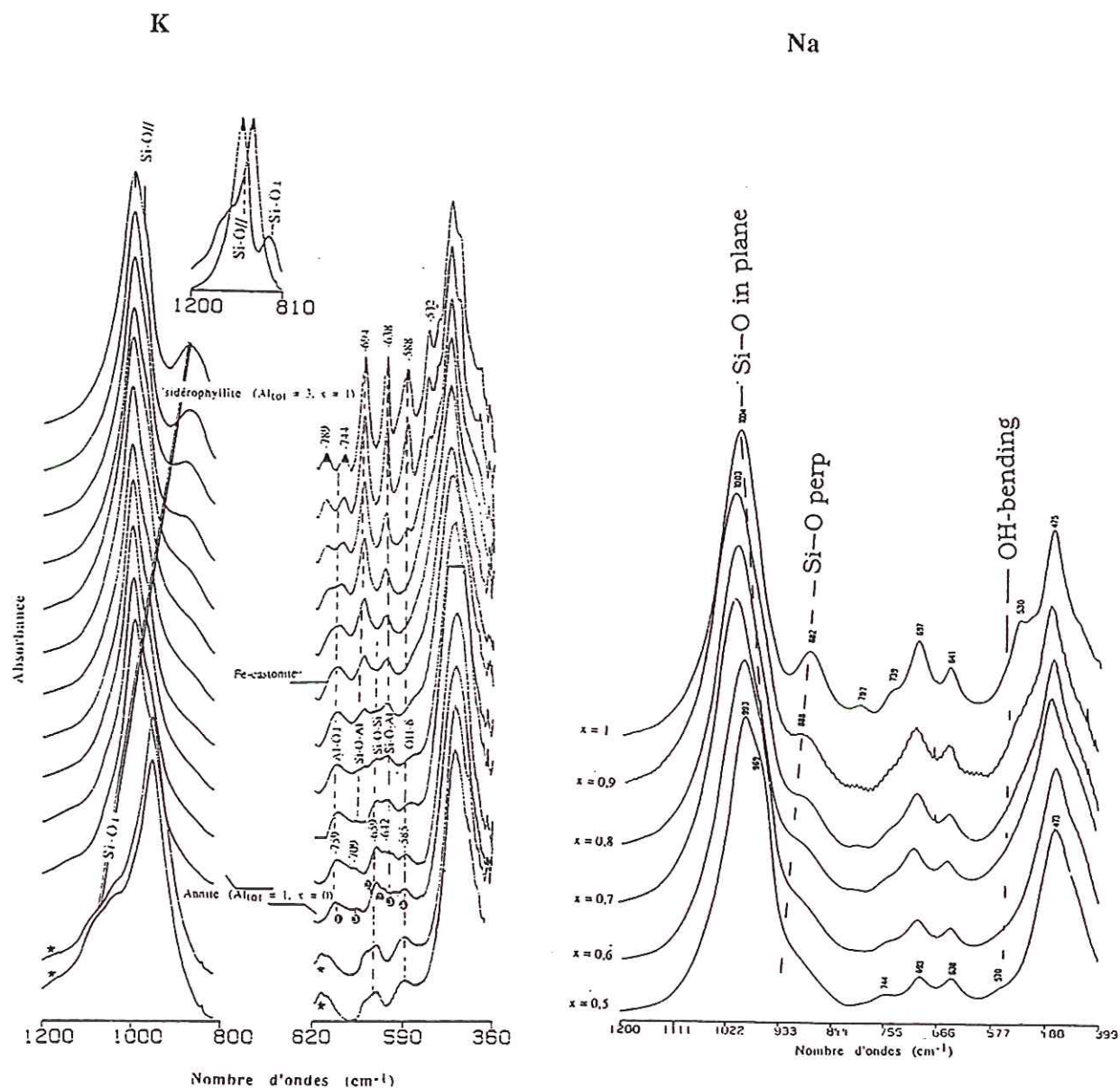


Figure IV-9

Spectres infrarouge acquis dans le domaine ($1200-400 \text{ cm}^{-1}$) de micas sodiques appartenant au joint Na-Fe-eastonite--Na-sidérophyllite et des micas potassiques le long du joint annite-sidérophyllite.

charge que le potassium, mais fort probablement le résultat de l'état d'oxydation, de $[4]et[6]Fe^{3+}$. Dans la ferriphlogopite nous avons observé une chute de fréquence de 10 à 15 cm^{-1} de la fréquence de la bande N (OH-MgMgMg) occasionnée par la substitution de $[4]Al^{3+} \Rightarrow [4]Fe^{3+}$ (fig. IV-8),

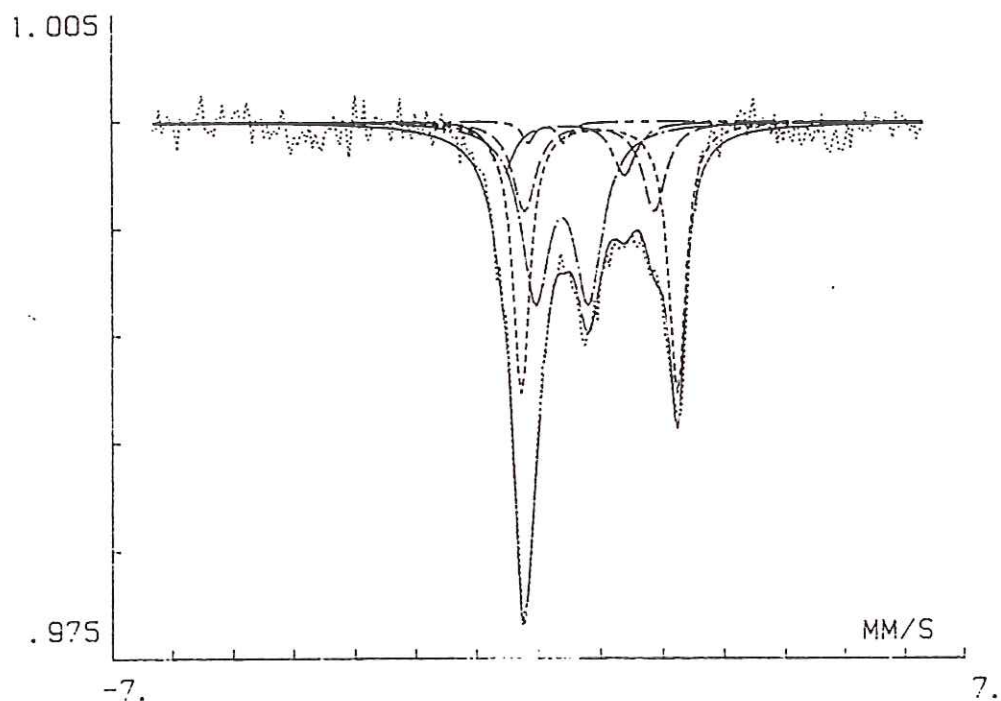
Deux résultats sont à retenir:

- en ce qui concerne les attributions dans le domaine (3800-3200 cm^{-1}), nous avons apporté une nouvelle attribution des bandes de ces micas sodiques en accord avec la composition et avec le travail que nous avons réalisé auparavant sur les micas du système potassique. La fréquence de vibration de valence des OH est sensible à la charge et non à la masse atomique du cation alcalin. Dans le cas présent, la baisse de fréquence des bandes OH est due fort probablement à l'état d'oxydation et/ou la présence de $[4]Fe^{3+}$, deux hypothèses que nous vérifierons par la spectrométrie Mössbauer.

- l'intensité et la largeur des bandes (V) suggèrent que ces micas sodiques ont un fort caractère dioctaédrique et sont riches en Fe^{3+} .

-2- Domaine de fréquences (1200-400 cm^{-1})

On retrouve les mêmes bandes que nous avons identifiées auparavant le long du joint annite-sidérophyllite potassique. Il ne sera pas donc question ici de rediscuter leur attribution (Chap.II). En revanche, si on compare les spectres des deux séries, sodique et potassique (fig. IV-9), on constate que l'intensité des éclatements des bandes que nous observons dès la composition $x = 0,6$ dans la série potassique est faible avec le sodium, et même dans Na-sidérophyllite. La bande Al-O \perp est double, avec un pic à 790 cm^{-1} et le second vers 739 cm^{-1} ; les vibrations symétriques Si-O-Al sont à 697 cm^{-1} et 645 cm^{-1} à $x = 1$. Dans la série potassique, elles sont positionnées respectivement à 769-744 cm^{-1} pour Al-O \perp et 694-638 cm^{-1} pour Si-O-Al. On remarquera également dans la série potassique ($x = 1$) que la bande correspondant à la déformation de OH vers 588 cm^{-1} , n'est pas détectée dans la série sodique à $x = 1$.



Spectre Mössbauer de Na-Fe-eastonite ($x = 0.5$) acquis à la température ambiante.

| δ (mm/s) | Δ (mm/s) | L_{mh} (mm/s) | Surfaces relatives (%) |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| 1,02 | 2,50 | 0,33 | 36 |
| 0,96 | 2,08 | 0,45 | 16,1 |
| 0,54 | 1,96 | 0,54 | 9,3 |
| 0,53 | 0,86 | 0,43 | 36,6 |
| 0,24 | 0,58 | 0,30 | 2 |

Paramètres Mössbauer et surfaces relatives des différentes composantes de Na-Fe-eastonite.

IV- Spectrométrie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de ces micas est complexe, et totalement différent de celui de leur équivalent potassique, comme par exemple la Na-Fe-eastonite (fig. IV-9). L'ajustement du sm a été effectué sans contrainte sur les largeurs à mi-hauteur.

Trois doublets ferreux ont été identifiés. Un doublet interne que nous attribuons à Fe^{2+} en site M1 et un second doublet qui s'apparente à Fe^{2+} dans le site M2 et un troisième doublet dont les paramètres Mössbauer sont caractéristiques de Fe^{2+} en site octaédrique, L'argument fondé sur les surfaces relatives ne permet pas d'attribuer ce troisième doublet ferreux.

Deux doublets ferriques ont été observés. Un doublet qui correspond à $[6]\text{Fe}^{3+}$ et dont la largeur est très élevée et un second doublet de faible intensité correspondant à $[4]\text{Fe}^{3+}$. Il faut souligner enfin le caractère très oxydé de ces micas, exprimé par la forte teneur en Fe^{3+} particulièrement en sites octaédriques.

Conclusion

Les résultats que nous venons de présenter permettent de vérifier les hypothèses émises lors des investigations par infrarouge comme par exemple la forte teneur en $[6]\text{Fe}^{3+}$. En revanche, la teneur en $[4]\text{Fe}^{3+}$ est presque négligeable. Par ailleurs, par la complexité structurale de ces micas est surprenante.

Il ressort donc de cette investigation que la teneur en Fe^{3+} n'est pas dictée que par les conditions d'oxydoréduction. L'équivalent potassique de Na-Fe-eastonite ne contient pas plus que 6% en $\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}$. La teneur en Fe^{3+} est en grande partie imposée par des contraintes stériques.

V- Conclusion

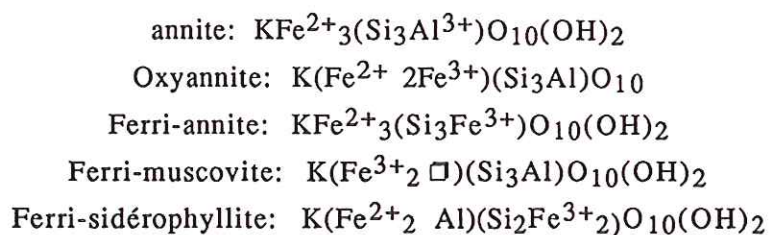
V- Conclusion générale

Les biotites sont de bons indicateurs des conditions de température, et de fO_2 qui ont prévalu lors de leur cristallisation et également de la nature du fluide avec lequel elles ont été en équilibre, notamment pour le fluor.

Les résultats que venons de présenter montrent que des précautions sont nécessaires avant d'entreprendre tout raisonnement, calcul ou utilisation de tel ou tel diagramme de calibration ou de stabilité. Cette étude démontre que l'état d'oxydation des biotites hydroxylées dépend non seulement de la composition, mais surtout de la nature de l'assemblage tampon. C'est l'assemblage tampon, ou d'oxydes dans le cas des roches naturelles, qui détermine la teneur en Fe^{3+} , dans des limites dictées par des facteurs structuraux, à composition globale fixée. La teneur en Fe^{3+} ne peut pas dépasser 12 à 13% dans l'annite, car au-delà ce mica acquiert un caractère fortement dioctaédrique. Lorsque les conditions d'oxydo-réduction changent dans le domaine de stabilité de l'annite ou des biotites ferro-alumineuses, nous assistons à réarrangement de la chimie locale du mica afin de rétablir la neutralité électrique et une meilleure adaptation dimensionnelle des couches octaédrique et tétraédriques.

La température à un effet minime sur la teneur en Fe^{3+} des biotites ferreuses pour un même assemblage tampon. Ce comportement nous a conduit à proposer quelques mécanismes d'oxydation qui ne font pas intervenir uniquement la déprotonation. L'oxydation des biotites ferreuses en conditions hydrothermales et à l'équilibre est un phénomène complexe qui ne se résume pas à une simple déprotonation.

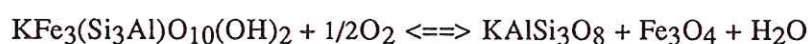
Le travail de caractérisation par spectrométries infrarouge et Mössbauer qui a été conduit démontre que la chimie locale des biotites ferreuses et ferro-alumineuses (ex: annite) n'est pas aussi simple que l'on pourrait le croire. Ce sont des phases dont la chimie locale peut varier très significativement sans changement de la composition globale. Le pôle annite est une solution solide complexe qui comporte cinq constituants dont les proportions dépendent des conditions d'oxydo-réduction:



Localement, cela se traduit dans les spectres infrarouge par une multiplicité des bandes dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles et par un élargissement, voire un éclatement des bandes dans le domaine de vibration du réseau silicaté ($1200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$).

Cette hétérogénéité de la composition de la couche octaédrique en particulier n'est pas sans conséquence. La couche octaédrique peut présenter un caractère faiblement ordonné comme c'est le cas dans l'annite ou très ordonné lorsque la composition se déplace vers la sidérophyllite. L'augmentation de la teneur en aluminium dans la structure de l'annite induit une mise en ordre de Fe^{2+} dans le site M1 et des petits cations dans les sites M2. Dans les micas hypoalumineux, on constate au contraire une distribution aléatoire. L'effet de l'aluminium est dans ce cas négligeable en raison de sa faible teneur et de l'état très oxydé de ces micas. L'aluminium semble avoir un effet différent de celui des sites vacants et de Fe^{3+} sur le spectre Mössbauer des micas ferreux.

Il en résulte que pour tout équilibre faisant intervenir une biotite, dans le cas présent annite ou une biotite ferro-alumineuse, le terme d'activité du mica doit être le plus judicieusement calculé, afin de déduire des informations précises sur les propriétés thermodynamiques standards des équilibres comme par exemple:



et ceux de la phase mica (ex: annite). L'activité de l'annite ou de la Al-annite doit être exprimée en fonction des cinq termes indiqués ci-dessus, et dont les proportions varient en fonction des conditions de genèse. Si le problème d'ordre dans la couche octaédrique peut être négligeable dans le cas de l'annite, il n'en est pas de même dans le cas des biotites ferro-alumineuses.

Dans les systèmes fluorés, on assiste à une réorganisation complète de la chimie locale de ces micas. Aussi bien la teneur en Fe^{3+} que sa répartition

varient en fonction de la composition et des conditions de synthèse. La teneur en Fe^{3+} diminue dans le cas de l'annite et a tendance à augmenter dans le cas de Es (un mica plus alumineux) dans les mêmes conditions de fO_2 , de température et de pression. L'étendue de la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ est restreinte dans la Fe-eastonite et Es ($X_{\text{F}} = 0,2$), alors qu'elle peut atteindre $X_{\text{F}} = 0,5$ dans l'annite. Il existe une parfaite anti-corrélation entre les teneurs en fluor et en aluminium. Par ailleurs, l'annite comme la Fe-eastonite ont un comportement structural similaire et opposé à celui de Es lorsque la teneur en fluor augmente dans leur structure.

Ce comportement se traduit fidèlement dans l'évolution de tous les autres paramètres structuraux (paramètres de la maille, ν_{OH} et paramètres hyperfins δ et ΔE_{Q}) à mesure que la teneur en fluor augmente dans la structure du mica.

L'ensemble de ces observations suggère une fois de plus, combien le facteur structural est déterminant dans le contrôle de la teneur et de la répartition de Fe^{3+} . La nature de la liaison F-Fe ou F-Al influence certainement cette répartition, mais n'exerce pas un rôle particulier ni dans l'étendue de la substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ ni dans les stabilités relatives de ces micas.

Dans le système sodique, un des résultats majeur de notre travail, mis à part l'aspect de caractérisation, est d'avoir démontré comment la structure et précisément le facteur l'adaptation des dimensions des couches octaédrique et tétraédriques est importante dans la stabilité relative des micas. Le pôle annite sodique ne peut pas être stable. L'étendue de la solution solide le long du joint Na-annite - Na-sidérophyllite est limité au domaine de composition Fe-eastonite - sidérophyllite pour des conditions relativement oxydantes. La stabilité du sodium dans le site alcalin nécessite la présence de l'eau moléculaire dans l'espace interfoliaire en proportion variable selon la composition, et un site alcalin relativement fermé.

D'un point de vue méthodologique, concernant les spectrométries Mössbauer et infrarouge, ce travail a permis plusieurs avancées significatives et a soulevé quelques interrogations.

Après avoir discuté les modèles d'ajustement des spectres Mössbauer des biotites en général, nous avons opté pour le modèle sans contrainte sur les largeurs à mi-hauteur de toutes les composantes du spectre. Il en résulte

que le spectre de l'annite ne peut plus être ajusté systématiquement sur la base de deux doublets ferreux comme c'est l'usage. L'introduction d'un troisième doublet ferreux s'avère une nécessité, d'autant que sa signification physique semble incontestable lorsque la composition de l'annite se déplace vers la sidérophylite et peu probable lorsque celle-ci se déplace vers les micas hypoalumineux et/ou lorsque l'état d'oxydation des micas est élevé (ex: annite).

La substitution $\text{OH} \Rightarrow \text{F}$ induit un élargissement beaucoup plus important des spectres Mössbauer des micas étudiés que la substitution de type Tschermak. Ce phénomène suggère que la configuration structurale initiale (au pôle hydroxylé) de la couche octaédrique est totalement changée. La couche octaédrique compte jusqu'à quatre environnements octaédriques "ou sites" lorsque le rapport X_{F} atteint 0,5, dans lesquels la distribution des cations n'a pu être précisée. Une étude par spectrométrie Mössbauer à basse température serait souhaitable.

Une investigation par spectrométrie infrarouge à été également entreprise dans ce travail dans trois domaines de fréquences où nous avons réalisé une avancée importante dans l'attribution des bandes des spectres infrarouges des biotites ferreuses et ferro-alumineuses.

Dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) une interprétation nouvelle du spectre de l'annite a été proposée. Elle est fondée sur la prise en compte de la composition, des conditions de température et de fO_2 , sur les critères de charges et sur l'électronégativité des cations octaédriques associées aux groupements hydroxyles.

Dans le domaine des vibrations de réseau ($1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), pour la première fois, il est souligné le dédoublement des vibrations Al-O et des bandes Si-O-Si et Si-O-Al dans le spectre de l'annite. Nous démontrons également que ce domaine peut nous informer sur l'état d'oxydation du mica, du moins les plus riches en fer comme par exemple l'annite.

Notre intérêt pour le domaine de vibration du cation alcalin, ($200\text{-}50\text{ cm}^{-1}$), nous a permis de suivre la dynamique structurale des micas étudiés et de démontrer comment se traduit l'adaptation dimensionnelle des couches octaédrique et tétraédriques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ALBUQUERQUE CARLOS, A.R. (1973). Geochemistry of biotites from granitic rocks, northern Portugal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1779-1802.
- ALDRIDGE, L.P., FINCH, J., GAINSFORD, G.J., PATTERSON, K.H. et TENNANT, W.C. (1991). Single crystal Mössbauer studies of 1M biotite. *Phys. Chem. Minerals*, 17, 583-590.
- ALLRED, A.L. et ROCHOW, E. (1958). A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 264-265.
- ANNERSTEN, H. (1968). A mineral chemical study of a metamorphosed iron formation in Northern Sweden. *Lithos*, 1, 374-397.
- ANNERSTEN, H. (1974). Mössbauer studies of natural biotites. *Am. Mineral.*, 59, 143-151.
- ANNERSTEN, H. (1975). Mössbauer study of iron in natural and synthetic biotites. *Fortsch. Mineral.*, 52, 583-590.
- ANNERSTEN, H. et OLESCH, M. (1978). Distribution of ferrous and ferric iron in clintonite and the Mössbauer characteristics of ferric iron in tetrahedral coordination. *Can. Mineral.*, 16, 199-203.
- ANNERSTEN, H., DEVANARGANAN, S., HAGGSTROM, L. et WAPPLING, R. (1971). Mössbauer study of synthetic ferri-phlogopite $\text{KMg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Phys. Stat. Solid.*, B48, K137-K138.
- APELLO, C.A.J. (1979). Layer deformation and crystal energy of micas and related minerals. II. Deformation of the coordination units. *Am. Mineral.*, 64, 424-431.
- APPLEMAN, DE and EVANS, HT. (1973). Indexing and least-square refinements of powder diffraction data. US Geological Survey, Computer Contributions 20, US National Information Service, Document PB2-16188.
- BAILEY (1984). Micas in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, Bailey, S.W., 13, 1-60.
- BANCROFT, G.M. (1973). Mössbauer spectroscopy: An introduction for Inorganic Chemist and Geochemists. Mc Graw Hill, Maiden head, England, 252 pp.
- BANCROFT, G.M. et BROWN, J.R. (1975). A Mössbauer study of coexisting Hornblendes and biotites: Quantitative $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios. *Am. Mineral.*, 60, 265-272.
- BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G. et BURNS, R.G. (1967). Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy-I. Iron silicates of known crystal-structure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2219-2246.
- BARRIERE, M. et COTTEN, J. (1979). Biotites and associated minerals as markers of magmatic fractionation and deuteric equilibration in granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 70, 183-192.
- BONNIN, D. et MULLER, S.C. (1981). Etude du gradient du champ électrique dans la muscovite par spectrométrie Mössbauer du fer. *Phys. Stat. Solid.*, (b) 105, 649-657.
- BOWEN, L.H., WEED, S.B. et STEVENS, J.G. (1969). Mössbauer study of micas and their potassium-depleted products. *Am. Mineral.*, 54, 72-84.
- BROWN, I.D. et SHANNON, R.D. (1973). Empirical Bond-Strength-Bond-Length. *Acta Cryst.*, A29, 266-282.
- BROWN, I.D. et SHANNON, R.D. (1975).
- BUDDINGTON, A.F. et LINDSLEY, D.H. (1964). Iron-titanium oxides minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, 5, 310-357.

- BURT, M.D. (1981). Acidity-salinity diagrams- Applications to greisen and porphyry deposits. *Econ. Geol.*, 76, 832-843.
- CARMAN J.H. (1974). Synthetic sodium phlogopite and its two hydrates: stabilities, properties and mineralogic implications. *Am. Mineral.*, 59, 261-273.
- CARMICHAEL, I.S.E. et GHIORSO, M.S. (1986). Oxidation-reduction relations in basic magma: a case for homogeneous equilibria. *Earth. Pl. Sci. Letters*, 78, 200-210.
- CHANDRA, R. et LOKANATHAN, S. (1977). Electric field gradient in biotite mica. *Phys. Stat. Solid.*, (b) 83, 273-280.
- CHANDRA, U. et LOKANATHAN, S. (1982). A Mössbauer study of the effect of heat treatment on biotite micas. *J. Appl. Phys.*, 15, 2331-2340.
- CHATTERJEE, N.D. (1970). The upper stability of the assemblage paragonite + quartz and its natural occurrences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34, 288-303.
- CHOU, I.M. (1987). Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures. In: H.L. Barnes and G.C. Ulmer, Eds, *Hydrothermal experimental techniques*, Wiley, New York, 61-99.
- CHOU, I.M. et CYGAN, G.L. (1990). Quantitative redox control and measurement in hydrothermal experiments. *The Geochemical society, Special publication*, n°2, Eds: R.J. Spencer and I.M. Chou.
- CRECRAFT, H.P., NASH, W.P. et EVANS, J.R. (1981). Late cenozoic volcanism at twin peaks, Utah: *Geology and Petrology. J. Geophys. Res.*, 86, B11, 10303-10320.
- CROWLEY, M.S. et ROY, R. (1964). Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. *Am. Mineral.*, 49, 348-361.
- CZAMANSKE, G.K. et WONES, D.R. (1973). Oxidation during magmatic differentiation Finnmarka complex, Oslo area, Norway: Part 2, The mafic silicates. *J. Petrol.*, 14, part 3, 349-380.
- DACHS, E. (1994). Annite stability revised: 1. Hydrogen-sensor data for the reaction annite = sanidine + magnetite + H₂. *Contrib. Mineral. Petrol.* 117, 229-240.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. et ZUSSMAN J. (1962-1966). *Rocks forming minerals*. logmans, London.
- DEINES, P., NAZFIGER, R.H., ULMER, G.C. et WOERMANN, E. (1974). Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. *Bull of Earth and Mineral Science Experiment station. Pennsylvania State University*, 88, 129 pp.
- DODGE, F.C.W. et MOORE, J.G. (1968). Occurrence and composition of biotites from the cartridge pass pluton of Sierra Nevada Batholith, California. *Geol. Survey Res.*, B6-B10.
- DODGE, F.C.W., SMITH, V.C. et MAYES, R.E. (1969). Biotites from granitic rocks of the central Sierra Nevada Batholith, California. *J. Petrol.*, 10, part 2, 250-71.
- DONNAY, G. et MORIMOTO, N. (1964, a). Trioctahedral one-layer micas. I crystal structure of synthetic iron mica. *Acta Cryst.*, 17, 1369-1373.
- DONNAY, G., DONNAY, J.D.H. et TAKEDA, H. (1964, b). Trioctahedral one-layer Micas. II Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, 17, 1341-1381.
- DYAR, M.D. (1984). Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effect in minerals. *Am. Mineral.*, 69, 1127-1144.

- DYAR, M.D. (1987). A review of Mössbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe^{3+} and cation ordering. *Am. Mineral.*, 72, 792-800.
- DYAR, M.D. (1990). Mössbauer spectra of biotite from metapilites. *Am. Mineral.*, 75, 656-666.
- DYAR, M.D. et BURNS, R.G. (1986). Mössbauer spectral study of ferruginous one-layer trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 71, 951-961.
- DYMEK, R.F. (1983). Titanium, aluminium and interlayer cationsubstitutions in biotites from high grade gneisses, West Greenland. *Am. Mineral.*, 68, 880-899.
- EKSTRÖM, T.K. (1972). The distribution of fluorine among some coexisting minerals. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34, 192-200.
- ERICSSON, T., PAPTAEODOROU, S., SKLAVOUNOS, S. et FILIPPIDIS, A. (1992). Oxidation state of biotite from heated perlite samples from Chivadolimini deposits in Milos Island, Greece. *N. Jb. Mineral. Mh.*, 1-12.
- EUGSTER, H.P. (1957). Stability of annite. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 1956-57, 161-164.
- EUGSTER, H.P. et WONES, D.R. (1962). Stability relations of the ferruginous biotites annite. *J. Petrol.*, 3, 82-126.
- EVANS, W.B. (1969). Chlorine and Fluorine in micas of pelitic schist from the sillimanite-orthoclase isograd, Maine. *Am. Mineral.*, 54, 1209-1217.
- FARMER, V.C. (1974). The infrared spectra of minerals. The layer silicates in Farmer, V.C., ed., *Soc. London*, 539 pp.
- FARMER, V.C., RUSSEL, J.D. et McHARDY W.J. (1971). Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. *Mineral. Mag.*, 38, 122-137.
- FERROW, E. (1987, a). Mössbauer and X-Ray studies on the oxidation of annite and ferriannite. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 270-275.
- FERROW, E. (1987, b). Mössbauer effect and X-ray diffraction studies of synthetic iron bearing trioctahedral micas. *Phys. Chem. Minerals*, 14, 276-280.
- FERROW, E. et ANNERSTEN, H. (1984). Ferric iron in trioctahedral micas. University of Uppsala, UUDMP Reaserch Report no 39.
- FINCH, J., ROSS GAINSFORD, A. et CRAIGHEAD TENNANT, W. (1982). Polarized optical absorption and ^{57}Fe Mössbauer study of pegmatitic muscovite. *Am. Mineral.*, 67, 59-68.
- FOSTER, M.D. (1960). Interpretation of composition of trioctahedral micas. *Geol. Survey Professional Paper*, 354b, 11-49.
- FRANZ, G. et ALTHAUS, E. (1974). Synthesis and thermal stability of 2 1/2 octahedral sodium mica, $\text{Na Mg}_{2.5}(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 46, 227-232.
- FRANZ, G. et ALTHAUS, E. (1976). Experimental investigation on the formation of solid solutions in sodium-aluminium-magnesium micas. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 126, 3, 233-253.
- GENDLER, T.S., DAYNYAK, L.G. et KUZMIN, R.N. (1978). Parameters of the Mössbauer spectrum of Fe^{3+} ions in biotite, and continuity of biotite-oxybiotite transition at 300-900K. *Geochem. Int.*, 15, 17-22.
- GIESE, R.F., Jr. (1971). Hydroxyl orientation in Muscovite as indicated by electrostatic energie calculations. *Science*, 172, 263-264.
- GIESE, R.F., Jr. (1979). Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 27, 213-223.
- GILKES, R.J., YOUNG, R.C. et QUIRK, J.P. (1972). The oxidation of octahedral iron in biotite. *Clays and Clay Minerals*, 20, 303-315.

- GODARD, G et SMITH, D.C (1984). Deux micas inhabituels dans les éclogites de la compoindre (Loire Atlantique): Na-Mg-margarite, preiswerkite. 10^{ème} R.S.T., Bordeaux.
- GOODMAN, B.A. (1976). The Mössbauer spectrum of ferri-muscovite and its implications in the assignment of site dioctahedral micas. *Mineral. Mag.*, 40, 513-517.
- GOODMAN, B.A. et WILLSON, M.J. (1973). A study of the weathering of biotite using the Mössbauer effect. *Mineral. Mag.* 39, 448-454.
- GREENWOOD, N.N. et GIBBS, T.C. (1971). Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall, London.
- GUGGENHEIM, S. (1984). The brittle micas. *Reviews in Mineralogy*, Bailey, S.W. 13, 61-104.
- GUGGENHEIM, S. et BAILEY, S.W. (1977). The refinement of Zinwaldite 1M in subgroup symmetry. *Am. Mineral.*, 62, 1158-1167.
- GUIDOTTI, C.V. (1984). Micas in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, Bailey, S.W., 13, 357-467.
- GUIDOTTI, C.V. et DYAR, M.D. (1991). Ferric iron in metamorphic biotite and its petrologic and crystallochemical implications. *Am. Mineral.*, 76, 161-175.
- GUIDOTTI, C.V., CHENEY, J.T. et CANTORE, P.D. (1975). Inter-relationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. *Am. Mineral.*, 60, 849-853.
- GUIDOTTI, C.V., CHENEY, J.T. et GUGGENHEIM, S. (1977). Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine. *Am. Mineral.*, 62, 438-448.
- GUNOW, A.J., LUDINGTON, S. et MUNOZ, J.L. (1980). Fluorine in micas from Henderson molybdenite deposit, Colorado. *Econ. Geol.*, 75, 1127-1137.
- GUNTER, M.D., MYERS, J. et WOOD, J.R. (1979). The shaw bomb, an ideal hydrogen sensor. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 70, 23-27.
- HÄGGSTRÖM, L., WÄPPLING, R. et ANNERSTEN, H. (1969). Mössbauer study of oxidized iron silicate minerals. *Phys. Stat. Solid.*, 33, 741-748.
- HÄGGSTRÖM, L., WÄPPLING, R. et ANNERSTEN, H. (1969). Mössbauer study of iron rich-biotites. *Chem. Phys. Letters*, 4, 107-108.
- HAMILTON, D.L. et HENDERSON, C.B.M. (1968). The preparation of silicate compositions by gelling method. *Mineral. Mag.*, 36, 632-838.
- HARGRAVES, P. et RANCOURT, D.G. (1990). Single crystal Mössbauer study of phlogopite Mica. *Can. J. Phys.*, 128-144.
- HAWTHORNE, F.C. (1983). Quantitative characterisation of site-occupancies in minerals. *Am. Mineral.*, 68, 287-306.
- HAZEN, R.M. (1977). Temperature, Pressure and Composition: Structurally Analogous Variables. *Phys. Chem. Minerals*, 1, 83-94.
- HAZEN, R.M. et BURNHAM, C.W. (1973). The crystal structure of one-layer phlogopite and annite. *Am. Mineral.*, 58, 889-900.
- HAZEN, R.M. et PREWITT, C.T. (1977). Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals. *Am. Mineral.*, 62, 309-315.
- HAZEN, R.M. et WONES, D.R. (1972). The effect of cations substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 57, 103-129.
- HAZEN, R.M. et WONES, D.R. (1978). Predicted and observed compositional limits of trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 63, 885-892.

- HEINRICH, E.W., LEVANDOWSK, D.W., LEVANSON, A.A. et HEWITT, C.H. (1953). Studies in the natural history of micas. Univ. Michigan Eng. Res. Inst. Project, M978 final report.
- HELLER-KALLAI, L. et ROZENSON, I. (1981). The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Phys. Chem. Minerals*, 7, 223-238.
- HENDRICKS, S.B. et JEFFERSSON, M.E. (1939). Polymorphism of the micas. *Am. Mineral.*, 24, 729.
- HERZENBERG, C.L. et TOMS, D. (1966). Mössbauer absorption measurements in iron-containing minerals. *J. Geophys. Res.*, 71, 2661-2677.
- HEWITT, D.A. (1977). Hydrogen fugacities in shaw bomb experiments. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 65, 165-169.
- HEWITT, D.A. et WONES, D. (1975). Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 60, 854-862.
- HOGGS, C.S. et MEADS R.E. (1970). The Mössbauer spectra of several mica and related minerals. *Mineral. Mag.*, 37, 606-614.
- HOGGS, C.S. et MEADS R.E. (1975). A Mössbauer study of thermal decomposition of biotites. *Mineral. Mag.*, 40, 79-88.
- HUEBNER, J.S. et SATO, M. (1970). The oxygen fugacity -temperature relationship of manganese and nickel oxide buffers. *Am. Mineral.*, 55, 934-952.
- HUGGINS, F.E. (1976). Mössbauer studies of iron minerals under pressures of up to 200 kbars. In: Strens RGJ (ed) *The physics and chemistry of minerals and rocks*. John Wiley, New York, 613-640.
- INGALLS, R. (1964). Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. *Phys. Rev.*, 133, A787-A795.
- ISHII, M., NAKAHIRA, M. et TAKEDA, H. (1969). Far infrared absorption spectra of micas. *Proc. Int. Clay Conf.*, 1, 247-259.
- ISHII, M., SHIMANOUCI, T. et NAKAHIRA, M. (1967). Far infrared absorption spectra of layer silicates. *Inorg. Chim. Acta*, 1, 387-392.
- JANOT, C. (1972). L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Ed: Masson et Cie, Paris.
- JENKINS, D.M. (1989). Empirical study of the infrared lattice vibrations ($1100-350\text{ cm}^{-1}$) of phlogopite. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 408-414.
- JØRGENSEN, P. (1966). Infrared absorption of O-H bonds in some micas and others phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 25, 263-273.
- JULLIOT, J.-Y., VOLFINGER, V. et ROBERT, J.-L. (1987). Experimental study of carboirite and related phases in the system: $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-H}_2\text{O}$ at P up to 2kbar. *Mineral. Petrol.*, 36, 51-69.
- KARZANOWSKI, W.J. et NEWMAN, A.C.D. (1972). Computer simulation of cation distribution in the octahedral layers of micas. *Mineral. Mag.*, 38, 926-835.
- KESLER, S.E., ISSIGONIS, M.J. et BROWNLOW, A.H. (1973). Geochemistry of biotites from mineralized and Brren intrusive system. *Econ. Geol.*, 70, 559-567.
- KEUSEN, H.R. et PETERS, T.J. (1980). Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Greisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *Am. Mineral.*, 65, 1134-1137.
- KILINC, A., CARMICHAEL, I.S.E., RIVERS, M.L. et SACK, R.O. (1983). Ferric/ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83, 136-140.

- LAPERCHÉ, V. (1991). Étude de l'état et de la localisation des cations compensateurs dans les phyllosilicates. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Paris VII, 104 pp.
- LEVILLAIN, C. (1979). Contribution de la spectrométrie Mössbauer et infrarouge à la caractérisation cristallographique des micas lithiques et des sidérophylites. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Paris VII, 158 pp.
- LEVILLAIN, C. (1982, a). Influence des substitutions cationiques et anioniques majeurs sur les spectres Mössbauer et Infrarouge des micas potassiques trioctaédriques Applications cristallographiques. Thèse d'Etat, Univ. Paris VI, 158 pp.
- LEVILLAIN, C. (1982, b). Effect of constrained linewidth quadrupole doublets on site populations of 2:1 layer lattice silicates calculated from Mössbauer spectra. A reinterpretation of the ferrous mica annite spectrum. In: Proc of Int. Conf. on the application of the Mössbauer Effect. Jaipur (India), 1982.
- LEVILLAIN, C. (1982, c). Mössbauer studies of synthetic and natural micas on the polyolithionite-siderophyllite join. Phys. Chem. Minerals, 8, 99-100.
- LEVILLAIN, C. et MAUREL, P. (1980, a). Etude par spectrométrie infrarouge des fréquences d'élongation du groupement hydroxyl dans des micas synthétiques de la série annite-phlogopite et annite-sidérophylite. C. R. Acad. Sci. Paris, 290, 1289-1292.
- LEVILLAIN, C. et MAUREL, P. (1980, b). Etude par spectrométrie infrarouge de l'influence de la liaison hydrogène sur les fréquences d'élongation des liaisons Si-O dans les micas potassiques. C. R. Acad. Sci. Paris, 290, 1385-1388.
- LEVILLAIN, C., MAUREL, P. et MENIL, F. (1981). Mössbauer studies of synthetic and natural micas on the polyolithionite-siderophyllite join. Phys. Chem. Minerals, 7, 71-76.
- LIN, C.-Y.I. et BAILEY, S.W. (1984). The crystal structure of paragonite-2M1. Am. Mineral., 69, 122-127.
- LIU, X.F. (1989). Significations pétrogénétique des micas trioctaédriques sodiques. Modélisation expérimentale dans le système: NaO₂-K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O- (TiO₂-HF-D₂O). Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Orléans, 105 pp.
- MANCEAU, A., BONNIN, D., STONE, W.E.E. et SANZ, J. (1990). Distribution of Fe in octahedral sheet of trioctahedral micas by polarised EXAFS. Comparaison with NMR results. Phys. Chem. Minerals, 17, 363-370.
- MASON, R. A. (1992). Models of order and iron-fluorine avoidance in biotite. Can. Mineral., 30, 343-354.
- McCAULEY, J.W. et NEWNHAM, R.E. (1971). Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. Am. Mineral., 56, 1626-1638.
- McCAULEY, J.W., NEWNHAM, R.E. et GIBBS, G.V. (1971). Structure analysis of synthetic fluorophlogopite. Am. Mineral., 58, 249-254.
- MINEEVA, R.M. (1978). Relationship between Mössbauer spectra and defect structure in biotites from electric field calculations. Phys. Chem. Minerals, 2, 267-277.
- MONIER, G. et ROBERT, J.-L. (1986). Muscovite solid solution in the system: -K₂O-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: An experimental study at 2 kbar PH₂O and comparaison with natural Li-free white micas. Mineral. Mag., 50, 257-266.
- MULLER, R.F. (1972). Stability of biotite; A discussion. Am. Mineral., 157, 300-316.

- MUNOZ, J.L. (1969). Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems. *Am. Mineral.*, 54, 943-959.
- MUNOZ, J.L. (1984). F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. In *Micas* (Ed: S.W. Bailey). *Rev. Mineral.*, 13, 469-493.
- MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. (1974). Fluoride-hydroxyl exchange in biotite. *Am. J. Sci.*, 274, 396-413.
- MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. (1977). Fluoride-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *Am. Mineral.*, 62, 304-308.
- MYERS, J. et GUNTER, W.D. (1979). Measurement of the oxygen fugacity of the cobalt-cobalt oxide buffer assemblage. *Am. Mineral.*, 64, 224-228.
- NACHIT, H. (1986). Contribution à l'étude analytique et expérimentale des biotites des granitoïdes- applications typologiques. Thèse de 3ème cycle, Univ. Brest.
- NACHIT, H., RAZAFIMAHEFA, N., STUSSI, J.M. et CARRON, J.P. (1985). Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoïdes. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 301, 813-818.
- NASH, W.P. (1993). Fluorine iron biotite from the Honeycomb Hills rhyolite, Utha: The halogen record of decompression in a silicic magma. *Am. Mineral.*, 78, 1031-1040.
- NEIVA, A.M.R. (1976). The geochemistry of biotites from granites of northern Portugal with special references to their tin content. *Mineral. Mag.*, 40, 453-466.
- NOCKOLDS, S.R. (1947). The relation between chemical composition and paragenesis in the biotite mica of igneous rocks. *Am. J. Sci.*, 245, 401-420.
- OBERTI, P., UNGARETTI, L., TLILI, A., SMITH, D.C. et ROBERT, J.-L. (1993). The crystal structure of preiswerkite. *Am. Mineral.*, 78, 1290-1298.
- OTHA, T., TAKEDA, H. et TAKEUCHI, Y. (1982). Similarities in the crystal structures of coexisting 1M et 2M1 oxybiotites. *Am. Mineral.*, 67, 298-310.
- PARRY, W.T. et JACOBS, D.C. (1975). Fluorine and chlorine in biotite from basin and range plutons. *Econ. Geol.*, 70, 554-558.
- PARRY, W.T., BALLANTYNE, G.H. et WILSON, J.C. (1978). Chemistry of biotite and apatite from a vesicular quartz latite porphyry plug at Bingham, Utha. *Econ. Geol.*, 73, 1308-1314.
- PARTIN, E. (1984). Ferric/Ferrous determination in synthetic biotite. M.S Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- PAULING, L. (1960). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, 548 pp.
- PING, J.Y. et RANCOURT, D.G. (1992). Thickness effects with intrinsically broad absorption lines. *Hyperfines Interactions*. 71, 1433-1436.
- POLLAK, H., COSTER, M. et AMELINCKX, S. (1962). Mössbauer effect in biotite. *Phys. Stat. Solid.*, 2, 1653-1659.
- PRESTON, R.C., HILL, R.J. et GIBBS, G.V. (1979). A molecular -orbital study of distortions in the layer structures brucite, gibbsite and serpentinite. *Can. Mineral.*, 17, 703-711.
- PROST, R. et LAPERCHE, V. (1990). Far-infrared study of potassium in micas. *Clays and Clay Minerals*, 38, 351-355.
- RADOSLOVICH, E.W. (1960). The structure of Muscovite, $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. *Acta Cryst.* 13, 919-932.

- RADOSLOVICH, E.W. et NORRISH, K. (1962). The cell dimensions and symmetry of layer-silicates. I. Some structural considerations. *Am. Mineral.*, 47, 599-616.
- RAMBERG, H. (1952). Chemical bonds and the distribution of cations in silicates. *J. Geol.*, 331-335.
- RANCOURT, D.G. (1989). Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy. *Nuc. Instruments and Methods in Physics Research*, B44, 199-210.
- RANCOURT, D.G. et PING, J.Y. (1991). Voigt-based method for arbitrary-shape static hyperfine parameter distribution in Mössbauer spectroscopy. *Nuc. Instruments and Methods in Physics Research*, B58, 85-97.
- RANCOURT, D.G., DANG, M.-Z. et LALONDE, A.E. (1992). Mössbauer spectroscopy of tetrahedral Fe^{3+} in trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 77, 34-43.
- RANCOURT, D.G., TUME, P. et LALONDE, A.E. (1993). Kinetics of the $(\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-)$ mica \rightarrow $(\text{Fe}^{3+} + \text{O}^-)$ mica + H oxidation reaction in the bulk single-crystal biotite studied by Mössbauer spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, 20, 276-284.
- RANCOURT, D.G., Mc DONALD, A.M., LALONDE, A.E. et PING, J.Y. (1993). Mössbauer absorber thickness for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Am. Mineral.*, 78, 1-7.
- RANCOURT, D.G., PING, J.Y., BOUKILI, B. et ROBERT, J.-L. (soumis). Octahedral-site Fe^{2+} quadrupole splitting distributions from Mössbauer spectroscopy along the (OH,F)-Annite join. *Phys. Chem. Minerals*.
- RANCOURT, D.G., KODAMA, H., ROBERT, J.-L., LALONDE, A.E. et MURAD, E. (1994). Accurate $[\text{4}]\text{Fe}^{3+}$ $[\text{6}]\text{Fe}^{3+}$ and $[\text{6}]\text{Fe}^{2+}$ site populations in synthetic annite. *Am. Mineral.*, 79, 51-62.
- REBBERT, C.R. (1986). Biotite oxydation: An experimental and thermodynamic approach. M.S Thesis, Virginia polytechnic institute and state university, Blacksburg.
- REDHAMMER, G.J., BERAN, A., DACHS, E. et AMTHAUER, G. (1993). A Mössbauer and X-Ray diffraction study of annites synthesized at different oxygen fugacities and crystal chemical implications. *Phys. Chem. Minerals*, 20, 382-394.
- REIDER, M. (1971). Stability and physical properties of synthetic lithium iron micas. *Am. Mineral.*, 56, 256-280.
- RIBBE, P.H. et ROSENBERG, P.E. (1971). Optical and X-Ray determinative methods for fluorine in topaz. *Am. Mineral.*, 56, 1812-1821.
- RICHARDSON, S.M. et RICHARDSON, J.W., Jr (1982). Crystal structure of pink muscovite from Archer's Post, Kenya: Implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 67, 69-75.
- RIMSAITE, J. (1970). Structure formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of hydroxyl group. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 25, 225-240.
- ROBERT, J.-L. (1973). Étude expérimentale de micas, dans le système: $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. de Paris-Sud, 55 pp.
- ROBERT, J.-L. (1976). Phlogopite solid solutions in the system: $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Geol.*, 17, 195-212.
- ROBERT, J.-L. (1981). Etudes Cristallochimiques sur les Micas et les Amphiboles- Applications à la Pétrographie et à la Géochimie. Thèse d'Etat, Univ. de Paris Sud Orsay, 206 pp.

- ROBERT, J.-L. (1981). Effets structuraux des cations divalents (Be, Mg, Co, Ni) tétracoordonnés dans les micas trioctaédriques. *Terra Abst.*, 42-43.
- ROBERT, J.-L. et KODAMA, H. (1988). Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: A single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *Am. J. Sci.*, 288-A, 196-212.
- ROBERT, J.-L. et MAURY, R.C. (1979). Natural occurrence of a (Fe, Mn, Mg) tetrasilicic potassium mica. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 117-123.
- ROBERT, J.-L., BENY, J.-M., BENY, C. et VOLFINGER, M. (1989). Characterisation of lepidolites by Raman and infrared spectrometries. Relations between OH-stretching wavenumbers and composition. *Can. Mineral.*, 27, 225-235.
- ROBERT, J.-L., BENY, J.-M., DELLA VENTURA, G. et HARDY, M. (1993). Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur. J. Mineral.*, 5, 7-18.
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B. et FISHER, J.R. (1979). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (105 pascals) pressure and higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 pp.
- ROBINSON, K., GIBBS, G.V. et Ribbe, P.H. (1971). A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172, 567-570.
- ROSENBERG, P.E. et FOIT, F.F., Jr (1977). Fe^{2+} -F avoidance in silicates. *Geochim. Coschim. Acta*, 41, 345-346.
- ROUSSEAU, J.M., GOMEZ LAVERDE, Y., NATHAN, Y. et ROUXET, P.G. (1972). Correlation between the hydroxyl stretching bands and the chemical compositions of the trioctahedral micas. *Int. Clay. Conf. Madrid, Preprint*, 1, 117-126.
- ROUXET, P.G. (1970). Hydroxyl stretching bands in micas: A quantitative interpretation. *Clay Minerals*, 8, 375-388.
- ROYER, M. (1991). Sites-specific ^{57}Fe Mössbauer recoilless fractions in the true trioctahedral micas. *M. Sci. Thesis. Univ. of Ottawa, Canada*.
- RUBY, S.L. (1973). Why misfit when you already have χ^2 ?. In: I.J. Gruverman, and C.W. Seidel, Eds., *Mössbauer Effect. Methodology*, 8, 262-276. Plenum Press, New York.
- RUSSELL, J.D., FARMER, V.C. et VELDE, B. (1970). Remplacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. *Mineral. Mag.*, 37, 869-879.
- RUTHERFORD, M.J. (1969). An experimental determination of iron-alkali feldspar equilibria. *J. Petrol.*, 10, 381-408.
- RUTHERFORD, M.J. (1973). The phase relations of aluminous Iron biotites in the system: $KAlSi_3O_8-KAlSiO_4-Al_2O_3-Fe-O-H$. *J. Petrol.*, 14, part 1, 159-80.
- SABATIER, H. (1974). Etude de quelques micas tri- et tétrasiliciques dans le système K-Fe-Si-O-H. Comparaison avec les biotites vertes naturelles. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ de Paris VI, 116 pp.
- SACK, R.O., CARMICHAEL, I.S.E., RIVERS, M.L. et GHIORSO, M.S. (1980). The ferric-ferrous ratio equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, 369-376.
- SANDERSON, R.T. (1983). Electronegativity and bond energy. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2259-2261.

- SANZ, J. (1976). Ordre-désordre dans la couche octaédrique des micas trioctaédriques. Etude par résonance magnétique nucléaire, Infrarouge et Mössbauer. Thèse, Univ. Cath. Louvain, Belgique.
- SANZ, J. et STONE, W.E.E. (1979). NMR study of micas II. Distribution of Fe^{2+} , F and OH^- in the octahedral sheet of phlogopite. *Am. Mineral.*, 64, 119-126.
- SANZ, J. et STONE, W.E.E. (1983). NMR applied to minerals: VI. Local order in the octahedral sheet of micas: Fe-F avoidance. *Clay Minerals*, 18, 187-192.
- SANZ, J., DE LA CALLE, C. et STONE, W.E.E. (1984). NMR Applied to minerals. V. The localization of Vacancies in the Octahedral Sheet of Aluminous Biotites. *Phys. Chem. Minerals*, 11, 235-240.
- SANZ, J., GONZALEZ-CARRENO T. et GANCEDO, R. (1983). On dehydroxylation mechanisms of a biotite in vacuo and in oxygen. *Phys. Chem. Minerals*, 9, 14-18.
- SANZ, J., MEYERS, J., VIELVOYE, L. et STONE, W.E.E. (1978). The location and content of iron in naturel biotites and phlogopite: A comparison of severals methods. *Clay Minerals*, 13, 45-52.
- SCAILLET, B., PICHAVANT, M., ROUX, J., HUMBERT, G. et LEFEVRE, A. (1991). Improvement of the shaw membrane technique for the mesure and control PH_2 at high temperatures and pressures. *Am. Mineral.*, 77, 647-655.
- SCHAIRER, J.F. et BOWEN, N.L. (1955). The system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Am. J. Sci.*, 253, 681-746.
- SCHROEDER, P.A. (1990). Far infrared, X-Ray powder diffraction and chemical investigations of potassium micas. *Am. Mineral.*, 75, 983-991.
- SEMENOVA, T.F., ROZHDESTVENSKAYA, I.V., FRANK-KAMENETSKY, V.A. et PAVLISHIN, V.I. (1983). Crystal structure of tetraferriphlogopite and tetraferribiotite. *Mineral. Zhurnal*, 5, 41-49.
- SERRATOZA, J.M. et FRADLEY, W.F. (1958). Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. *J. Phys. Chem.*, 62, 1164-1167.
- SHANNON, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Calcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- SHAW, H.R. (1963). Hydrogen-water vapor mixtures; control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis. *Science*, 139, 1220-1222.
- SEIFERT, F. (1983). Mössbauer line broadening in aluminous orthopyroxenes: Evidence for next nearest neighbors interactions and Short-range order. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 148, 2, 141-162.
- SMITH, S.V. et YODER, H.S. (1956). Experimental and theoretical studies of the micas polymorphs. *Mineral. Mag.*, 31, 209-235.
- STEINFINK, H. (1962). Crystal structure of trioctahedral mica: phlogopite. *Am. Mineral.*, 47, 886-896.
- STORMER, J.C. et CARMICHAEL, I.S.E. (1971). Fluorine hydroxyl exchange in apatite-biotite: A potentiel igneous geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 121-131.
- STUBICAN, V. et ROY, R. (1961). A new approach to assignement of infrared absorption bands in layer-structure silicates. *Z. Für Kristallog.*, 115, 200-214.
- TAKEDA, H. et BURNHAM, C.W. (1969). Fluor Polyolithionite: A lithium mica with nearly hexagonal $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ ring. *Mineral. Japan*, 6, 102-109.

- TAKEDA, H. et ROSS, M. (1975). Mica polytypism: Dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M1 biotite. *Am. Mineral.*, 60, 1030-1040.
- TATEYAMA, H., SHIMODA, S. et SUDO, T. (1977). Estimation of K-O distance and tetrahedral rotation angle of K-micas from far-infrared absorption spectral data. *Am. Mineral.*, 62, 534-539.
- TIKHOMIROVA, V.I., KONILOV, A.N. et KOSHEMCHUK, S.K. (1989). The degree of oxidation of iron in synthetic iron-magnesian biotites. *Mineral. Petrol.*, 41, 41-52.
- TLILI, A. (1990). Spectroscopies Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li-Na-K-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Ga-Si-Ge-O-H-D. Thèse de 3^{ème} cycle du Muséum d'histoire Naturelle, Paris, 298 pp.
- TORAYA, H. (1981). Distorsions of octahedra and octahedral sheets in 1M micas and the relations to their stability. *Z. Kristallog.*, 157, 173-190.
- TORAYA, H., IWAI, S., MARUMO, F., DAIMON, M. et KONDO, R. (1976). The crystal structure of tetrasilicic potassium fluor micas. $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$. *Z. Kristallog.*, 144, 42-52.
- VEDDER, W. (1964). Correlation between Infrared spectrum and chemical composition of micas. *Am. Mineral.*, 49, 736-768.
- VEDDER, W. et WILKINS, R.W.T. (1969). Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. *Am. Mineral.*, 54, 483-509.
- VELDE, B. (1979). Cation-apical oxygen vibrations in mica tetrahedra. *Bull. Minéral.*, 102, 33-34.
- VELDE, B. (1983). Infrared OH-stretch bands in potassic micas, talcs and saponites; influence of electronic configuration and site of charge compensation. *Am. Mineral.*, 68, 1169-1173.
- VELDE, B. et COUTY, R. (1983). Far infrared spectra of hydrous layer silicates. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 347-352.
- VOLFINGER, M., ROBERT, J.-L., VIELZEUF, D. et NEIVA, A.N.R. (1985). Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 37-48.
- WEAVER, C., WAMPLER, J. et PECUIL, T. (1967). Mössbauer analysis of iron in clays minerals. *Science*, 156, 504-508.
- WEIDNER, I.R. et CARMAN, J.H. (1968). Synthesis and stability of sodium-annite $\text{NaFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Geol. Soc. Am. Abst.*, 81st Annual Meet, 314-315.
- WEISS, Z., RIEDER, M. et CHMIELOVA, M. (1992). Deformation of coordination polyhedra and their sheets in phyllosilicates. *Eur. J. Mineral.*, 4, 665-682.
- WILKINS, R.W.T. (1967). The hydroxyl-stretching region of biotite mica spectrum. *Mineral. Mag.*, 36, 325-333.
- WINCHELL, A.N. (1925). Studies in the mica group. *Am. J. Sci.*, 5th series, 9, 309-327.
- WONES, D.R. (1963). Phase equilibria of ferriannite $\text{KFe}^{2+}_3(\text{Si}_3\text{Fe}^{3+})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Am. J. Sci.*, 262, 918-929.
- WONES, D.R. (1963). Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite. *Am. Mineral.*, 48, 1300-1321.
- WONES, D.R. (1967). A low pressure investigation of stability of phlogopite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2248-2253.
- WONES, D.R. et EUGSTER, H.P. (1965). Stability of biotite: experiment, theory and application. *Am. Mineral.*, 50, 1228-1272.

- WONES, D.R., BURNS, G. et CARROLL, B.M. (1971). Stability and properties of annite. Trans. Amer. Geophys. Union (Abst.), 52, 369-370.
- YASSOGLOU, N.J., NOBELI, C., KOSTICAS, A.J. et SIMOPOULOS, A.C. (1972). Weathering of micas flakes in two soils in northern Greece evaluated by Mössbauer and conventional techniques. Soil Sci. Society of America Proceedings, 36, 520-527.
- ZAW, U.K. et CLARK, A.H. (1978). Fluoride-hydroxyl ratios of skarn silicates, Catung E-zone schellite orebody, Tungsten, Northwest Territories. Can. Mineral., 16, 207-221.
- ZHU, C. et SVERJENSKY, D.A. (1992). F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 3435-3467.

Annexe

Chapitre II

Tableau II-1

Analyses par microsonde électronique de trois compositions polaires de micas de synthèse étudiés (a). Les compositions idéales sont reportées dans le tableau b. Les conditions d'analyse: tension = 15 kv, intensité 30 nA, diamètre du faisceau 1µm et temps de comptage = 10 s.

Tableau II-2

Compositions de départ des micas étudiés (joint annite-sidérophyllite) et produits obtenus à 600°C, NNO et 1kbar. Les paramètres reportés sont: d_t = distance moyenne cation tétraédrique-oxygène calculée selon Hazen et Burnham (1973): $d_t = 0.163 [4](Al/Al + Si) + 1.608 \text{ \AA}$, b: paramètre de maille et α (rotation tétraédrique α) calculée selon Donnay et al. (1964, b). Les abréviations mc, san, mt, cor, ks et sp correspondent respectivement à mica, sanidine, magnétite, corindon, kalsilite et spinelle.

Tableau II-3.

Compositions et résultats des expériences à 600°C, NNO et 1kbar Annite-MTF et domaine Annite-MTF et PH (a et b). Les phases entre parenthèses se produisent en très faible quantité. Compositions de départ (joint annite-sidérophyllite) et les produits obtenus à 600°C, CCO et 1kar (c).

Tableau II-4

Compositions de départ (joint annite-sidérophyllite) et les phases obtenues à 600°C, MW et 1kar. Les phases entre parenthèses sont en traces.

Tableau II-5

Paramètres de maille calculés à partir des spectres de diffraction X de l'annite (20 réflexions), de la Fe-eastonite et de Es (14 réflexions). Les spectres de l'annite (Eugster et Wones, 1962) et de Fe-eastonite (Rutherford, 1973) ont été utilisés comme standards.

Tableau II-6

Compositions de départ (joint annite-sidérophyllite) et les phases obtenues à 720°C, MW et 1kar. α_1 (rotation tétraédrique) est calculée à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b) et α_2 à partir de celle de Tateyama et al. (1977).

Chapitre III

Tableau III-1

Analyses du fluor réalisées par voie humide après fusion alcaline des annites (OH,F) 720°C, MW et kbar.

Tableau III-2

Compositions de départ des micas étudiés et produits obtenus à 600°C, MW et 1kbar. α_1 est calculé à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b). Les abréviations mc, tpz, qz, v, mt et (Si,Al) correspondent respectivement à mica, topaze, quartz, verre, magnétite et une phase alumino-silicaté non identifiée. Les phases entre parenthèses se produisent en très faible quantité.

Tableau III-3

Compositions de départ des micas étudiés et produits obtenus à 600°C, NNO et 1kbar. α_1 est calculé à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b).

Tableau III-4

Compositions et assemblages de phases associés aux micas à 720°C, MW et 1kbar. α_1 est calculé à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b) et α_2 à partir de celle de Tateyama et al. (1977).

Tableau III-5

Résultats des calculs des paramètres de mailles sur la série annite, Fe-eastonite et Es (OH,F) à 720°C, MW et 1kbar.

Figure III-1

Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations du réseau silicaté (1200-400 cm^{-1}). Série a: 600°C, NNO et 1kbar; série b: 600°C, MW et 1kbar.

Planche III

Photos MEB des micas étudiés: annite, Fe-eastonite et Es (OH,F).

Pl.1

Micas appartenant au joint annite (OH,F). Série 600°C, MW et 1kbar. (ve: verre).

Pl.2

Micas appartenant au joint Fe-eastonite (OH,F). Série 600°C, MW et 1kbar. sph: agrégats de petites paillettes de micas agencées en sphérules creuses.

Pl.3

Phases associées au mica au-delà des limites de solubilité du fluor dans les micas étudiés. ve: verre, qtz : quartz, tpz: topaze, (Si,Al): phase aluminosilicaté non identifiée.

Pl.4

Micas associés à la topaze en baguettes et sous forme de rosettes plus du verre. Série annite (OH,F), 600°C, NNO et 1kbar.

Pl. 5, 6 et 7.

Annite, Fe-eastonite et Es (OH,F) dans le domaine monophasé et au-delà vers les compositions riches en fluor. Série 720°C, MW et 1kbar.

Chapitre IV

Tableau IV-1 et 2

Compositions de départ des micas étudiés et produits obtenus à 600°C, MW et 1kbar.: 1- domaine alumineux. 2- domaine hypoalumineux. HI et HII représentent les hydrates identifiés par leur distances réticulaires d(001), mc, fay, nep, v, mm-chl, p?, amp ab et qz correspondent respectivement à: mica, fayalite, néphéline, interstratifié montmorillonite-chlorite phase non identifiée, amphibole, albite et quartz.

Tableau IV- 3 et 5

Compositions de départ des micas étudiés et produits obtenus à 600°C, NNO et 1kbar. α_1 est calculé à partir de la relation de Donnay et al. (1964, b), Abrév. H0, HI et HII représentent les hydrates identifiés par leur distances réticulaires d(001). mc, (mt, sp) ab, amp, ab et qz correspondent respectivement à: mica, magnétite, spinelle, albite, amphibole, albite et quartz.

Tableau IV- 4 et 6

Compositions de départ des micas étudiés et produits obtenus à 600°C, NNO et 1kbar. 4- appartenant aux joints Fe-eastonite et Na-sidérophyllite-paragonite. 6- Compositions polaires fluorées théoriques (x = 0, 0,4 0,6 0,8 et 1)

| | Annite: 600°C, NNO, | Annite: 600°C, NNO, | Annite: 720°C, MW | Fe-Eastonite: 600°C, MW | Fe-Eastonite: 600°C, NNO | Es: 720°C, MW |
|-------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|
| K2O | 8,646 | 8,684 | 8,622 | 9,431 | 9,366 | 8,536 |
| SiO2 | 34,447 | 34,633 | 35,016 | 30,647 | 30,305 | 27,216 |
| FeO | 42,096 | 42,413 | 42,154 | 36,443 | 34,201 | 34,988 |
| Al2O3 | 9,217 | 8,998 | 9,385 | 19,879 | 20,355 | 26,152 |
| Total | 94,406 | 94,717 | 95,717 | 96,40 | 94,227 | 96,922 |

(a)

| | Annite | Fe-Eastonite | Es |
|-------|--------|--------------|-------|
| K2O | 9,20 | 9,48 | 9,62 |
| SiO2 | 35,21 | 30,23 | 27,62 |
| FeO | 42,11 | 36,15 | 33,03 |
| Al2O3 | 9,96 | 20,52 | 26,04 |
| Total | 96,48 | 96,38 | 96,31 |

(b)

Tableau: II-1

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>d₀₆₀ (Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>[4J]_(Al/Al+Si)</i> | <i>dt (Å)</i> | <i>α (°)</i> |
|--|-----------------------------|----------------------------|--------------|----------------------------------|---------------|--------------|
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + san + mt | 1,5534 | 9,3204 | 0,25 | 1,6487 | 2,11 |
| K(Fe _{2,9} Al _{0,1})(Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + (san) + (mt) | 1,5521 | 9,3126 | 0,275 | 1,6528 | 5,11 |
| K(Fe _{2,8} Al _{0,2})(Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + (san) + (mt) | 1,5517 | 9,3102 | 0,30 | 1,6569 | 6,62 |
| K(Fe _{2,7} Al _{0,3})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5495 | 9,2970 | 0,325 | 1,6609 | 8,32 |
| K(Fe _{2,6} Al _{0,4})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5478 | 9,2868 | 0,35 | 1,6650 | 9,60 |
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5465 | 9,2808 | 0,375 | 1,6691 | 10,60 |
| K(Fe _{2,4} Al _{0,6})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5449 | 9,2694 | 0,40 | 1,6732 | 11,66 |
| K(Fe _{2,3} Al _{0,7})(Si _{2,3} Al _{1,7})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5448 | 9,2588 | 0,425 | 1,6772 | 12,61 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5425 | 9,2550 | 0,4375 | 1,6793 | 13,03 |
| K(Fe _{2,2} Al _{0,8})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5458 | 9,2748 | 0,45 | 1,6813 | 12,79 |
| K(Fe _{2,1} Al _{0,9})(Si _{2,1} Al _{1,9})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5453 | 9,2718 | 0,475 | 1,6854 | 13,47 |
| K(Fe ₂ Al ₁)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + (sp) + (cor) + (ks) | 1,5448 | 9,2688 | 0,50 | 1,6895 | 14,11 |

Tableau: II-2

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> $d_{060}(\text{\AA})$ |
|--|--|
| KFe ₃ (Si ₃ .125Fe ₀ .125Al ₀ .875)O ₁₀ OH ₂ | mc + san+ mt |
| KFe ₃ (Si ₃ .25Al ₀ .5Fe ₀ .25)O ₁₀ (OH) ₂ | mc+ san+ mt |
| KFe ₃ (Si ₃ .375Al ₀ .25Fe ₀ .375)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + san+ mt |
| K(Fe ₃)(Si ₃ .5Fe ₀ .5)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + (qz)+ p? 1,5681 |
| KFe ₂ .875□ ₀ .125Si ₃ .625Fe ₀ .375O ₁₀ H ₂ | mc + (qz) + p? 1,5684 |
| KFe ₂ .625□ ₀ .375Si ₃ .875Fe ₀ .125O ₁₀ H ₂ | mc + (qz) + p? 1,5679 |
| KFe ₃ (Si ₃ .312Al ₀ .375Fe ₀ .312)O ₁₀ OH ₂ | mc + san+ mt |
| KFe ₂ .916□ ₀ .083Si ₃ .332Al ₀ .5Fe ₀ .166O ₁₀ H ₂ | mc + san+ mt |
| KFe ₂ .958□ ₀ .041Si ₃ .16Al ₀ .75Fe ₀ .083O ₁₀ H ₂ | mc + san+ (qz) 1,5678 |
| KFe ₂ .75□ ₀ .25Si ₃ .625Al ₀ .25Fe ₀ .125O ₁₀ H ₂ | mc + san+ mt |
| KFe ₂ .833□ ₀ .166Si ₃ .416Al ₀ .5Fe ₀ .083O ₁₀ H ₂ | mc + san+ mt |
| KFe ₂ .916□ ₀ .083Si ₃ .20Al ₀ .75Fe ₀ .041O ₁₀ H ₂ | mc + san+ mt |

(a)

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|--|------------------------|
| K(Fe ₃)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | annite + (san) |
| K(Fe ₂ .9Al ₀ .1)(Si ₂ .9Al ₁ .1)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite |
| K(Fe ₂ .8Al ₀ .2)(Si ₂ .8Al ₁ .2)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite |
| K(Fe ₂ .7Al ₀ .3)(Si ₂ .7Al ₁ .3)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite |
| K(Fe ₂ .6Al ₀ .4)(Si ₂ .6Al ₁ .4)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite |

(b)

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> $d_{060}(\text{\AA})$ |
|--|--|
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ OH ₂ | Annite + (mt) 1,5540 |
| KFe ₂ .5Al ₀ .5)(Si ₂ .5Al ₁ .5)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite 1,5470 |
| KFe ₂ .25Al ₀ .75(Si ₂ .25Al ₁ .75)O ₁₀ OH ₂ | Al-annite 1,5430 |
| KFe ₂ .1Al ₀ .9(Si ₂ .1Al ₁ .9)O ₁₀ OH ₂ | mc + (Sp) + (cor) + 1,5446 (ks) |

(c)

Tableau: II-3

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>d₀₆₀(Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>[4](Al/Al+Si)</i> | <i>dt (Å)</i> | <i>α (°)</i> |
|--|------------------------|---------------------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | annite + (san) | 1,5553 | 9,3318 | 0,25 | 1,6487 | 0 |
| K(Fe _{2,9} Al _{0,1})(Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5550 | 9,33 | 0,275 | 1,6528 | 3,72 |
| K(Fe _{2,8} Al _{0,2})(Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5546 | 9,3276 | 0,30 | 1,6569 | 5,63 |
| K(Fe _{2,7} Al _{0,3})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5436 | 9,3216 | 0,325 | 1,6609 | 7,20 |
| K(Fe _{2,6} Al _{0,4})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5416 | 9,3096 | 0,35 | 1,6650 | 8,73 |
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5489 | 9,2934 | 0,375 | 1,6691 | 10,17 |
| K(Fe _{2,4} Al _{0,6})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5481 | 9,2886 | 0,40 | 1,6732 | 11,08 |
| K(Fe _{2,3} Al _{0,7})(Si _{2,3} Al _{1,7})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5475 | 9,2850 | 0,425 | 1,6772 | 11,77 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5454 | 9,2724 | 0,4375 | 1,6793 | 12,47 |
| K(Fe _{2,2} Al _{0,8})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5459 | 9,2754 | 0,45 | 1,6813 | 12,77 |
| K(Fe _{2,1} Al _{0,9})(Si _{2,1} Al _{1,9})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + Sp + cor + Ks | 1,5457 | 9,2742 | 0,475 | 1,6854 | 13,41 |
| K(Fe ₂ Al ₁)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5440 | 9,2640 | 0,50 | 1,6895 | 14,23 |

Tableau: II-4

| Paramètres de maille | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å) ³ |
|------------------------|-----------|------------|-------------|-------------|--------------------|
| <i>Echantillons:</i> | | | | | |
| Annite/720°C/MW | 5,3952(5) | 9,3378(18) | 10,3124(15) | 100,086(13) | 511,36(12) |
| Annite/600°C/MW | 5,3904(9) | 9,3461(12) | 10,3072(11) | 100,043(6) | 510,51(7) |
| Annite/600°C/CCO | 5,3842(7) | 9,3299(19) | 10,2835(16) | 100,051(17) | 508,42(9) |
| Annite/600°C/NNO | 5,3831(4) | 9,3205(14) | 10,2793(12) | 100,096(11) | 507,72(13) |
| Annite/500°C/NNO | 5,3834(3) | 9,3249(8) | 10,2871(8) | 100,055(19) | 508,44(5) |
| | | | | | |
| Fe-eastonite/720°C/MW | 5,3720(9) | 9,3045(4) | 10,2495(11) | 100,14(8) | 504,19(4) |
| Fe-eastonite/600°C/MW | 5,3705(4) | 9,3031(7) | 10,2371(15) | 100,13(6) | 503,39(12) |
| Fe-eastonite/600°C/CCO | 5,3614(5) | 9,2863(11) | 10,2284(9) | 99,73(5) | 501,94(12) |
| Fe-eastonite/600°C/NNO | 5,3610(6) | 9,2860(7) | 10,2251(11) | 100,04(11) | 501,27(11) |

Tableau: II-5

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | $d_{060}(\text{\AA})$ | $b \text{ (\AA)}$ | $[4](Al/Al+Si)$ | $dt \text{ (\AA)}$ | $\alpha 1(^{\circ})$ | $\alpha 2(^{\circ})$ |
|--|------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | Annite + (san) | 1,5568 | 9,3408 | 0,25 | 1,6487 | - | 2,19 |
| K(Fe _{2,9} Al _{0,1})(Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5556 | 9,3336 | 0,275 | 1,6528 | 3,37 | 2,29 |
| K(Fe _{2,8} Al _{0,2})(Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5549 | 9,3294 | 0,30 | 1,6569 | 5,51 | 2,54 |
| K(Fe _{2,7} Al _{0,3})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5539 | 9,3234 | 0,325 | 1,6609 | 6,82 | 3,82 |
| K(Fe _{2,6} Al _{0,4})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5510 | 9,306 | 0,35 | 1,6650 | 8,88 | 3,92 |
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5500 | 9,300 | 0,375 | 1,6691 | 9,94 | 4,39 |
| K(Fe _{2,4} Al _{0,6})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5488 | 9,2928 | 0,40 | 1,6732 | 10,94 | 5,11 |
| K(Fe _{2,3} Al _{0,7})(Si _{2,3} Al _{1,7})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5477 | 9,2862 | 0,425 | 1,6772 | 11,84 | 6,058 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5458 | 9,2748 | 0,4375 | 1,6793 | 12,49 | 8,48 |
| K(Fe _{2,2} Al _{0,8})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5454 | 9,2724 | 0,45 | 1,6813 | 12,88 | 7,88 |
| K(Fe _{2,1} Al _{0,9})(Si _{2,1} Al _{1,9})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5452 | 9,2712 | 0,475 | 1,6854 | 13,47 | 7,90 |
| K(Fe ₂ Al ₁)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + cor + ks | 1,5450 | 9,2700 | 0,50 | 1,6895 | 14,08 | 8,26 |

Tableau II-6

| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | % en poids nominal | % en poids Analyses |
|--|-----------------------|------------------------|
| Ann (OH) ₂ | 0,00 | 0,28 |
| Ann (OH _{1,6} , F _{0,4}) | 1,47 | 1,88 |
| Ann (OH _{1,2} , F _{0,8}) | 2,90 | 2,93 |
| Ann (OH ₁ , F ₁) | 3,61 | 3,80 |
| Ann (OH _{0,8} , F _{1,2}) | 4,31 | 4,56 |
| Ann (OH _{0,4} F _{1,6}) | 5,68 | 5,93 |
| Ann (F) ₂ | 7,02 | 7,12 |

Tableau: III-1

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>d</i> 060(Å) | <i>d</i> 001(Å) | <i>b</i> (Å) | <i>α</i> (°) |
|---|------------------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|
| <i>Annite</i> | | | | | |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | annite | 1,5553 | 10,1454 | 9,3318 | 0 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{1.6} F _{0.4}) | annite | 1,5534 | 10,0956 | 9,3204 | 2,06 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{1.2} F _{0.8}) | annite | 1,5422 | 10,0356 | 9,2532 | 7,18 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH ₁ F ₁) | mc+(qz)+v | 1,5507 | 9,9459 | 9,3042 | 4,31 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{0.8} F _{1.2}) | mc+tpz+qz+v | 1,5504 | 9,8796 | 9,3024 | 4,11 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{0.4} F _{1.6}) | mc+tpz+(qz)+v | 1,5503 | 9,8584 | 9,3018 | 4,16 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (F) ₂ | mc+tpz+((qz))+v+(mt) | 1,5549 | 9,9377 | 9,3294 | - |
| <i>Fe-eastonite</i> | | | | | |
| KFe _{2.5} Al _{0.5} Si _{2.5} Al _{1.5} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5488 | 10,0706 | 9,2928 | 10,19 |
| KFe _{2.5} Al _{0.5} Si _{2.5} Al _{1.5} O ₁₀ OH _{1.6} F _{0.4} | Al-annite | 1,5487 | 10,0163 | 9,2922 | 10,21 |
| KFe _{2.5} Al _{0.5} Si _{2.5} Al _{1.5} O ₁₀ OH _{1.2} F _{0.8} | mc+((qz))+v | 1,5516 | 9,9810 | 9,3096 | 9,60 |
| KFe _{2.5} Al _{0.5} Si _{2.5} Al _{1.5} O ₁₀ OH _{0.8} F _{1.2} | mc+v | 1,5550 | 9,9468 | 9,330 | 8,83 |
| KFe _{2.5} Al _{0.5} Si _{2.5} Al _{1.5} O ₁₀ OH _{0.4} F _{1.6} | mc+tpz+v | 1,5540 | 9,9497 | 9,324 | 9,06 |
| K(Fe _{2.5} Al _{0.5})(Si _{2.5} Al _{1.5})O ₁₀ (F) ₂ | mc+tpz+v | 1,5538 | 9,9427 | 9,3228 | 9,11 |
| <i>Es</i> | | | | | |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5454 | 10,0473 | 9,2724 | 12,55 |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ OH _{1.6} F _{0.4} | Al-annite | 1,5478 | 10,0044 | 9,2868 | 12,15 |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ OH _{1.2} F _{0.8} | mc+v | 1,5464 | 10,0080 | 9,278 | 12,40 |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ OH _{0.8} F _{1.2} | mc+tpz+v | 1,5520 | 9,9772 | 9,312 | 11,40 |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ OH _{0.4} F _{1.6} | mc+tpz+v+(SiAl?) | 1,5509 | 9,9644 | 9,3054 | 11,60 |
| KFe _{2.25} Al _{0.75} Si _{2.25} Al _{1.75} O ₁₀ (F) ₂ | mc+tpz+v+(SiAl?) | 1,5525 | 9,9772 | 9,315 | 11,31 |

Tableau: III-2

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>d₀₆₀(Å)</i> | <i>d₀₀₁(Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>α (°)</i> |
|---|------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| <i>Annite</i> | | | | | |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | mc+(mt)+(san) | 1,5534 | 10,1066 | 9,3204 | 2,06 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) _{1,6} F _{0,4}) | mc+(mt)+((san)) | 1,5516 | 10,0707 | 9,3096 | 3,44 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) _{1,2} F _{0,8}) | mc+(mt)+((san)) | 1,5503 | 10,0553 | 9,3018 | 4,16 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₁ F ₁) | mc+mt+qz+(((san))) | 1,5512 | 10,0597 | 9,3072 | 3,68 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) _{0,8} F _{1,2}) | mc+tpz+qtz+v+mt | 1,5504 | 9,9136 | 9,3024 | 4,11 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) _{0,4} F _{1,6}) | mc+(qtz)+tpz+v | 1,5521 | 9,9547 | 9,3126 | 3,12 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (F) ₂ | mc+(mt)+tpz+v | 1,5527 | 9,9923 | 9,3162 | 2,68 |
| <i>Fe-eastonite</i> | | | | | |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5465 | 10,0517 | 9,279 | 10,66 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) _{1,6} F _{0,4} | Al-annite | 1,5469 | 10,0611 | 9,2814 | 10,58 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) _{1,2} F _{0,8} | mc+v+tpz+sp | 1,5504 | 10,0088 | 9,3024 | 9,86 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) _{0,8} F _{1,2} | mc+v+tpz+sp | 1,5515 | 9,9996 | 9,309 | 9,62 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) _{0,4} F _{1,6} | mc+v+qtz+tpz+sp | 1,5539 | 9,9997 | 9,3234 | 9,09 |
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (F) ₂ | mc+sp+v+tpz | 1,5543 | 9,9989 | 9,3258 | 8,99 |
| <i>Es</i> | | | | | |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5425 | 10,0245 | 9,255 | 13,02 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) _{1,6} F _{0,4} | A-annite | 1,5453 | 10,0025 | 9,2718 | 12,57 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) _{1,2} F _{0,8} | mc+v+tpz+sp | 1,5464 | 10,0125 | 9,2784 | 12,38 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) _{0,8} F _{1,2} | mc+v+tpz+sp | 1,5548 | 9,9837 | 9,3288 | 10,88 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) _{0,4} F _{1,6} | mc+v+tpz+sp | 1,5513 | 9,9803 | 9,3078 | 11,53 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (F) ₂ | mc+v+tpz+sp | 1,5499 | 9,9639 | 9,2994 | 11,78 |

Tableau: III-3

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>d₀₆₀(Å)</i> | <i>d₀₀₁(Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>α 1(°)</i> | <i>α 2(°)</i> |
|---|------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|---------------|---------------|
| <i>Annite</i> | | | | | | |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | annite | 1,5568 | 10,1501 | 9,3408 | - | 2,19 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{1,6} F _{0,4}) | annite | 1,5553 | 10,0920 | 9,3318 | - | 3,74 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{1,2} F _{0,8}) | annite | 1,5539 | 10,0020 | 9,3234 | 1,466 | 4,90 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH ₁ F ₁) | annite | 1,5522 | 9,9459 | 9,31232 | 3,05 | |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{0,8} F _{1,2}) | mc + ((qz)) | 1,5510 | 9,9807 | 9,306 | - | 5,47 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH _{0,4} F _{1,6}) | mc+tpz+(qz)+v+(mt) | 1,5528 | 9,9466 | 9,3168 | 2,60 | 7,32 |
| KFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (F) ₂ | mc+tpz+v+((mt)) | 1,5525 | 9,9479 | 9,315 | 2,84 | 5,83 |
| <i>Fe-eastonite</i> | | | | | | |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5500 | 10,0896 | 9,30 | 9,94 | 4,39 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ OH _{1,6} F _{0,4} | Al-annite | 1,5502 | 9,9987 | 9,3012 | 9,90 | 5,31 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ OH _{1,2} F _{0,8} | mc+((qz)) | 1,5526 | 9,9707 | 9,3156 | 9,38 | 4,78 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ OH _{0,8} F _{1,2} | mc+v | 1,5517 | 10,0037 | 9,3102 | 9,58 | 5,46 |
| KFe _{2,5} Al _{0,5} Si _{2,5} Al _{1,5} O ₁₀ OH _{0,4} F _{1,6} | mc+tpz+v | 1,5549 | 9,9531 | 9,3294 | 8,85 | 4,71 |
| K(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (F) ₂ | mc+tpz+v | 1,5552 | 9,9441 | 9,3312 | 8,87 | 5,28 |
| <i>Es</i> | | | | | | |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | 1,5458 | 10,0594 | 9,2748 | 12,48 | 8,48 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ OH _{1,6} F _{0,4} | Al-annite | 1,5486 | 10,0017 | 9,2916 | 12,01 | 5,25 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ OH _{1,2} F _{0,8} | mc+v | 1,5476 | 10,0234 | 9,2856 | 12,18 | 7,13 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ OH _{0,8} F _{1,2} | mc+tpz+v | 1,5569 | 9,9766 | 9,3414 | 10,47 | 4,51 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ OH _{0,4} F _{1,6} | mc+v+tpz+(AlSi?) | 1,5545 | 9,9233 | 9,327 | 10,93 | 5,00 |
| KFe _{2,25} Al _{0,75} Si _{2,25} Al _{1,75} O ₁₀ (F) ₂ | mc+v+tpz+(AlSi?) | 1,5534 | 9,9508 | 9,3204 | 11,14 | 5,92 |

Tableau: III-4

| <i>Echantillons</i> | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | β (°) | <i>V</i> (Å) ³ |
|---|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------------------|
| <i>Annite</i> | | | | | |
| Annite (OH) ₂ | 5,3952(5) | 9,3378(18) | 10,3124(15) | 100,086(13) | 511,36(12) |
| Annite (OH) _{1,8} F _{0,2}) | 5,3914(11) | 9,3155(17) | 10,271(2) | 100,53(2) | 507,2(2) |
| Annite (OH) _{1,6} F _{0,4}) | 5,3906(10) | 9,3105(2) | 10,261(5) | 100,14(7) | 506,90(16) |
| Annite (OH) _{1,4} F _{0,6}) | 5,392(7) | 9,3102(5) | 10,240(3) | 99,4(3) | 507,117(13) |
| <i>Fe-eastonite</i> | | | | | |
| East (OH) ₂ | 5,3720(9) | 9,3045(4) | 10,2495(11) | 100,14(8) | 504,19(4) |
| East (OH) _{1,8} F _{0,2}) | 5,377(2) | 9,298(2) | 10,189(2) | 100,1(2) | 501,5(3) |
| East (OH) _{1,6} F _{0,4}) | 5,3698(7) | 9,3116(12) | 10,123(8) | 100,4(4) | 497,03(12) |
| East (OH) _{1,4} F _{0,6}) | 5,3815(2) | 9,301(2) | 10,1554(3) | 100,85(15) | 500,735(12) |
| <i>Es</i> | | | | | |
| Es(OH) ₂ | 5,3641(4) | 9,245(2) | 10,202(11) | 100,16(13) | 498,05(3) |
| Es(OH) _{1,8} F _{0,2}) | 5,366(1) | 9,252(7) | 10,192(7) | 100,12(16) | 498,332(12) |
| East (OH) _{1,6} F _{0,4}) | 5,3707(8) | 9,227(2) | 10,12(4) | 100,02(5) | 493,81(15) |
| Es(OH) _{1,4} F _{0,6}) | 5,3636(7) | 9,246(13) | 9,948(2) | 100,15(3) | 485,65(2) |

Tableau: III-5

Planche 7:

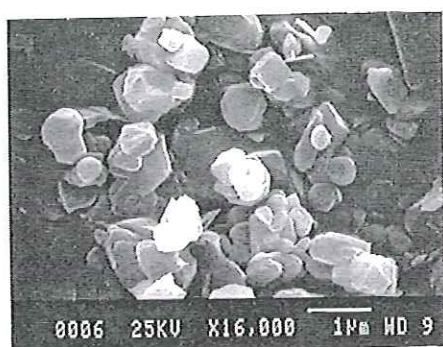


Photo 1 : An $XF = 0$

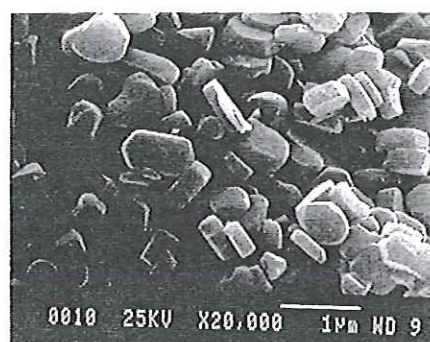


Photo 2 : An $XF = 0,2$

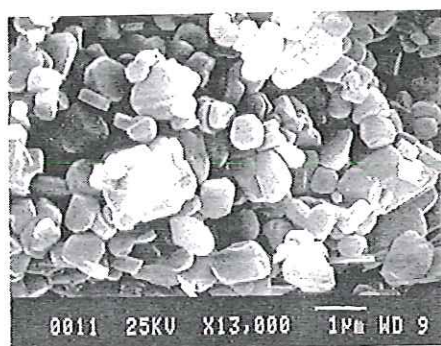


Photo 3: An $XF = 0,4$

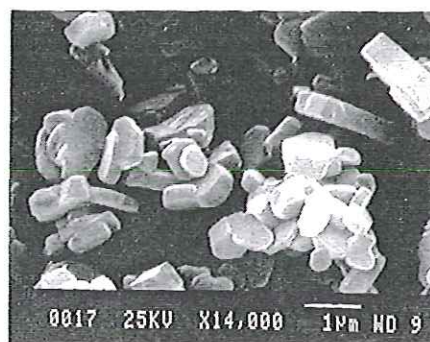


Photo 4 : An $XF = 0,6$

Planche 6:

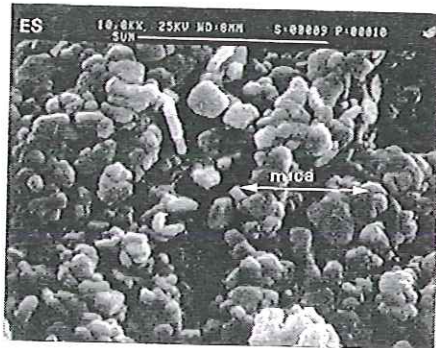


Photo 1: Es $X_F = 0$

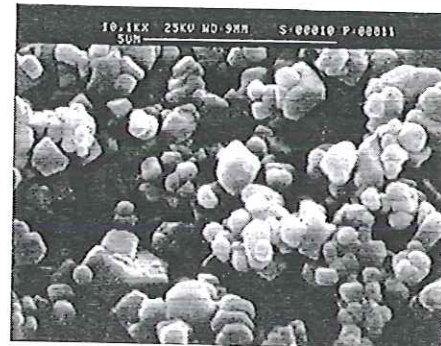


Photo 2: Es $X_F = 0,2$

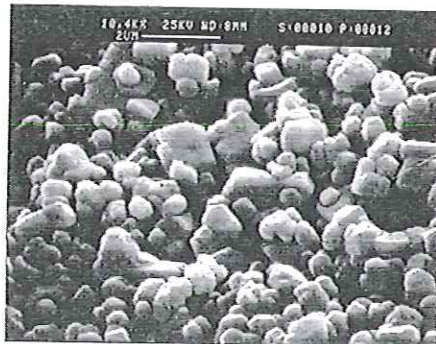


Photo 3: Es $X_F = 0,4$

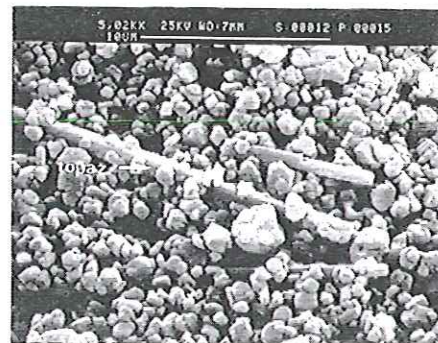


Photo 4: Es $X_F = 0,6$

Planche 5:

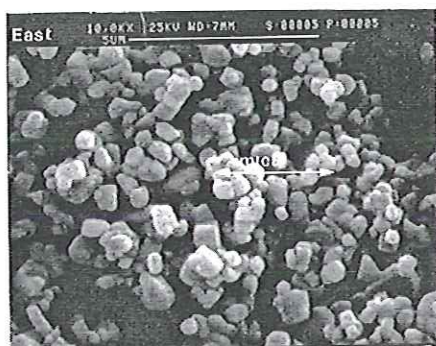


Photo 1: Fe-east $X_F = 0$

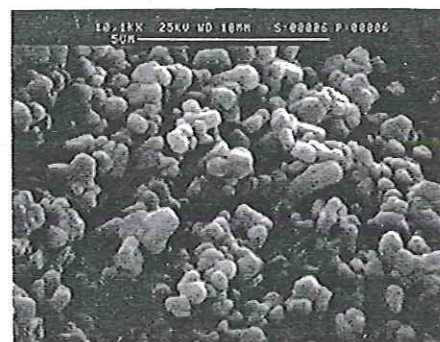


Photo 2: Fe-east $X_F = 0,2$

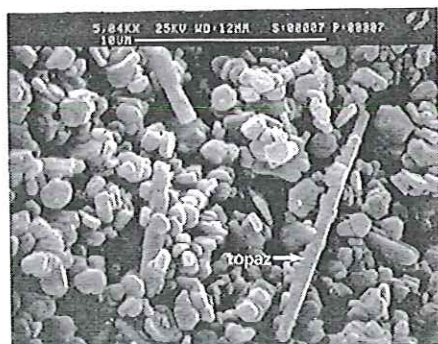


Photo 3: Fe-east $X_F = 0,8$

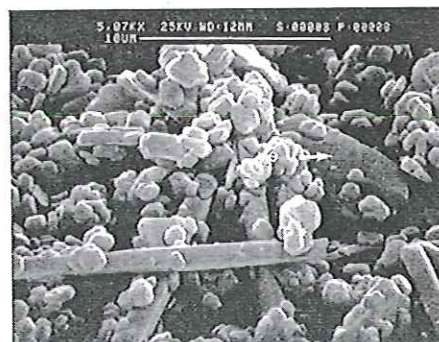


Photo 4: Fe-east $X_F = 0,8$

Planche 4:

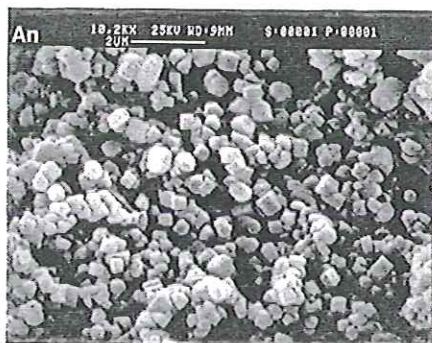


Photo 1: An $X_F = 0$

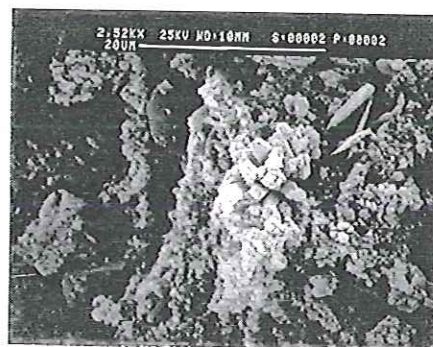


Photo 2: An $X_F = 0,5$



Photo 3: An $X_F = 0,6$

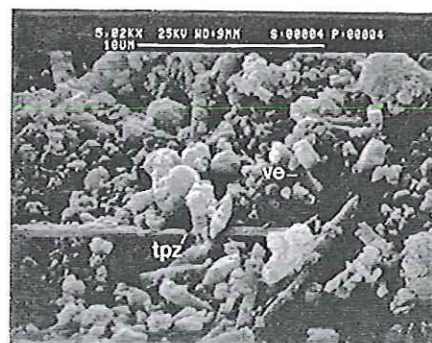


Photo 4: An $X_F = 1$

Planche 3:

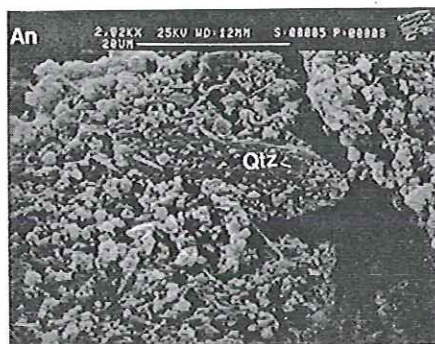


Photo 1: An $X_F = 0,6$

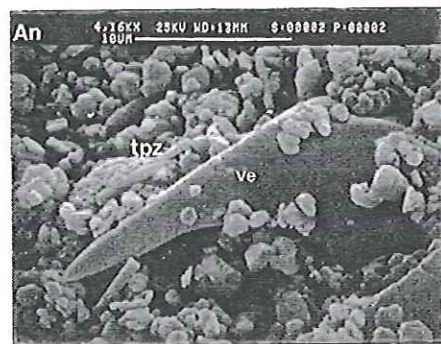


Photo 2: An $X_F = 0,8$

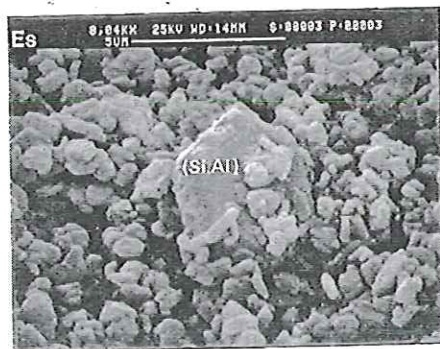


Photo 3: Es $X_F = 0,6$

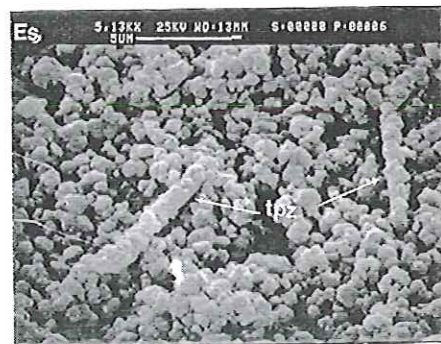


Photo 4: Es $X_F = 0,8$

Planche 2:

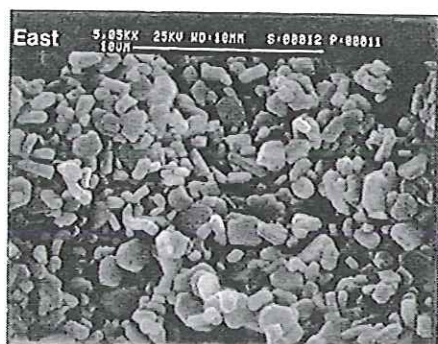


Photo 1: Fe-east $X_F = 0$



Photo 2: Fe-east $X_F = 0,2$

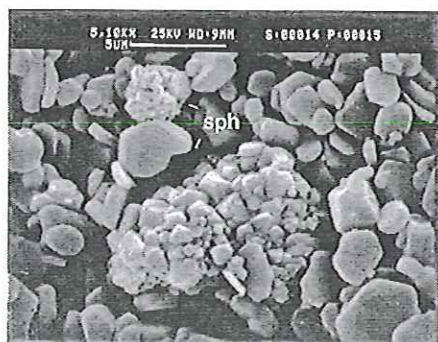


Photo 3: Fe-east $X_F = 0,4$

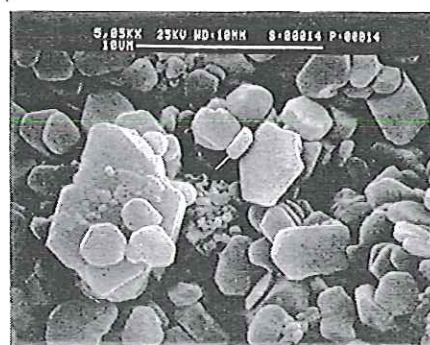


Photo 4: Fe-east $X_F = 0,4$

Planche 1

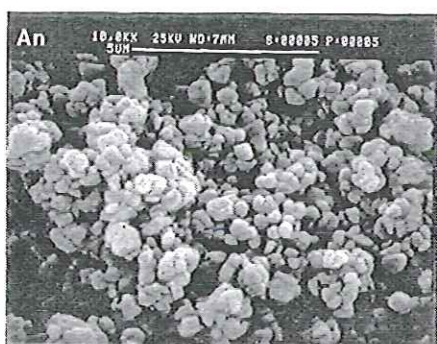


Photo 1: An $X_F = 0$

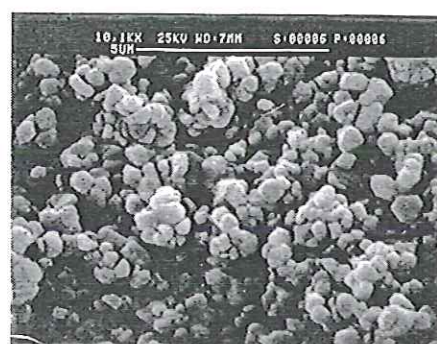


Photo 2: An $X_F = 0,2$

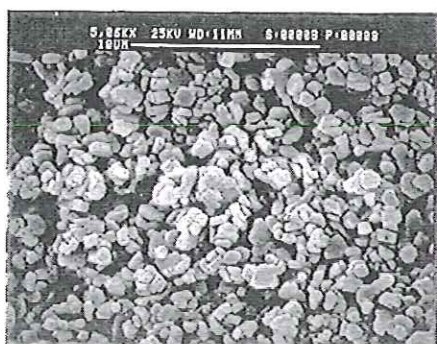


Photo 3: An $X_F = 0,4$

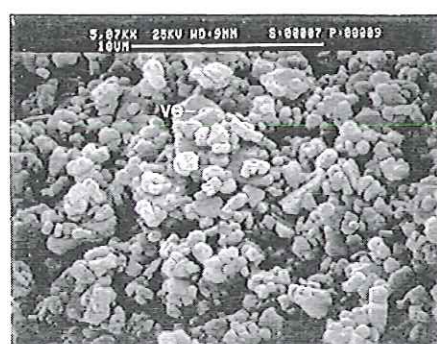


Photo 4: An $X_F = 0,6$

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|---|------------------------|
| <i>Na-Fe-eastonite-paragonite</i> | Al-annite |
| Na(Fe _{2,5} Al)(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ OH ₂ | mc + cor + sp |
| Na(Fe ₂ Al _{1,2} □ _{0,2})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ OH ₂ | mc + cor + sp + (ab) |
| Na(Fe _{1,5} Al _{1,4} □ _{0,4})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + (sp) + ab |
| Na(Fe ₁ Al _{1,6} □ _{0,6})((Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + (sp) + ab |
| Na(Fe _{0,5} Al _{1,8} □ _{0,8})((Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ OH ₂ | ab + pr |
| Na(Al ₂ □)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | |
| <i>Na-sidérophyllite-paragonite</i> | Al-annite |
| Na(Fe ₂ Al)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ OH ₂ | mc + sp + cor |
| Na(Fe _{1,6} Al _{1,2} □ _{0,2})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + (sp) |
| Na(Fe _{1,2} Al _{1,4} □ _{0,4})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + (sp) + ab |
| Na(Fe _{0,8} Al _{1,6} □ _{0,6})((Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + ab |
| Na(Fe _{0,4} Al _{1,8} □ _{0,8})((Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ OH ₂ | mc + (cor) + ab |
| Na(Al ₂ □)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | ab + pr |

Tableau: IV-5

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|---|----------------------------|
| NaFe ₃ (Si _{3,125} Fe _{0,125} Al _{0,75})O ₁₀ OH ₂ | (amp) + (fay) + ab + mt |
| NaFe ₃ (Si _{3,25} Al _{0,5} Fe _{0,25})O ₁₀ (OH) ₂ | (am) + nep + fay + (mt) |
| NaFe ₃ (Si _{3,375} Al _{0,25} Fe _{0,375})O ₁₀ (OH) ₂ | (am) + nep + fay |
| Na(Fe ₃)(Si _{3,5} Fe _{0,5})O ₁₀ (OH) ₂ | amp + fay |
| NaFe _{2,875} □ _{0,125} Si _{3,625} Fe _{0,375} O ₁₀ H ₂ | amp + qz |
| NaFe _{2,625} □ _{0,375} Si _{3,875} Fe _{0,125} O ₁₀ H ₂ | am + qz |
| NaFe ₃ (Si _{3,312} Al _{0,375} Fe _{0,312})O ₁₀ OH ₂ | (am) + nep + fay |
| NaFe _{2,916} □ _{0,083} Si _{3,332} Al _{0,5} Fe _{0,166} O ₁₀ H ₂ | (amp) + (fay) + ab + mt |
| NaFe _{2,958} □ _{0,041} Si _{3,16} Al _{0,75} Fe _{0,083} O ₁₀ H ₂ | (am) + fay + nep |
| NaFe _{2,75} □ _{0,25} Si _{3,625} Al _{0,25} Fe _{0,125} O ₁₀ H ₂ | am + fay + qz |
| NaFe _{2,833} □ _{0,166} Si _{3,416} Al _{0,5} Fe _{0,083} O ₁₀ H ₂ | am + fay + ab + (nep) |
| NaFe _{2,916} □ _{0,083} Si _{3,20} Al _{0,75} Fe _{0,041} O ₁₀ H ₂ | (amp) + (fay) + ab + mt |

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|--|----------------------------|
| Na(Fe ₃)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | mt + ab |
| Na(Fe _{2,875} □ _{0,125})(Si _{3,25} Al _{0,75})O ₁₀ OH ₂ | (amp) + (fay) + ab + mt |
| Na(Fe _{2,75} □ _{0,25})(Si _{3,5} Al _{0,5})O ₁₀ (OH) ₂ | amp + fay + nep + ab |
| Na(Fe _{2,625} □ _{0,375})(Si _{3,75} Al _{0,25})O ₁₀ OH ₂ | amp + fay + (qz) |
| Na(Fe _{2,5} □ _{0,5})(Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂ | amp + qz |

Tableau: IV-4

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>Hydrates (Å)</i> | <i>d₀₆₀(Å)</i> | <i>α(°)</i> |
|---|------------------------|--|---------------------------|-------------|
| NaFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | mt + ab | - | - | - |
| Na(Fe _{2,9} Al _{0,1})(Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ (OH) ₂ | mt + ab | - | - | - |
| Na(Fe _{2,8} Al _{0,2})(Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + ab | - | - | - |
| Na(Fe _{2,7} Al _{0,3})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + ab | HIII = 14,84 H0 = 9,77 | - | - |
| Na(Fe _{2,6} Al _{0,4})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ (OH) ₂ | mc + sp + ab | HIII = 14,84 HI = 12,23 H0 = 9,84 | - | - |
| Na(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | HIII = 14,86 HI = 12,23 H0 = 9,90 | 1,5475 | 11,6 |
| Na(Fe _{2,4} Al _{0,6})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | HIII = 14,68 HI = 12,25 H0 = 9,91 | 1,5420 | 12,2 |
| Na(Fe _{2,3} Al _{0,7})(Si _{2,3} Al _{1,7})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | HIII = 14,70 HI = 12,21 H0 = 9,92 | 1,5405 | 13,2 |
| Na(Fe _{2,2} Al _{0,8})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | HIII = 14,66 HI = 12,15 H0 = 9,92 | 1,5380 | 14,0 |
| Na(Fe _{2,1} Al _{0,9})(Si _{2,1} Al _{1,9})O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | HIII = 14,75 HI = 12,17 H0 = 10,01 | 1,5366 | 14,9 |
| Na(Fe ₂ Al ₁)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂ | Al-annite | - HI = 12,23 H0 = 10,12 | 1,5374 | 16,9 |

Tableau: IV-3

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|--|------------------------|
| NaFe ₃ (Si _{3,125} Fe _{0,125} Al _{0,75})O ₁₀ OH ₂ | (am) + nep + fay |
| NaFe ₃ (Si _{3,25} Al _{0,5} Fe _{0,25})O ₁₀ (OH) ₂ | (am) + nep + fay |
| NaFe ₃ (Si _{3,375} Al _{0,25} Fe _{0,375})O ₁₀ (OH) ₂ | (am) + nep + fay |
| Na(Fe ₃)(Si _{3,5} Fe _{0,5})O ₁₀ (OH) ₂ | amp + fay |
| NaFe _{2,875} □ _{0,125} Si _{3,625} Fe _{0,375} O ₁₀ H ₂ | amp + qz |
| NaFe _{2,625} □ _{0,375} Si _{3,875} Fe _{0,125} O ₁₀ OH ₂ | am + qz |
| NaFe ₃ (Si _{3,312} Al _{0,375} Fe _{0,312})O ₁₀ (OH) ₂ | am + fay + qz |
| NaFe _{2,916} □ _{0,083} Si _{3,332} Al _{0,5} Fe _{0,166} O ₁₀ OH ₂ | am + fay + ab + (nep) |
| NaFe _{2,958} □ _{0,041} Si _{3,16} Al _{0,75} Fe _{0,083} O ₁₀ OH ₂ | (am) + fay + nep |
| NaFe _{2,75} □ _{0,25} Si _{3,625} Al _{0,25} Fe _{0,125} O ₁₀ OH ₂ | am + fay + qz |
| NaFe _{2,833} □ _{0,166} Si _{3,416} Al _{0,5} Fe _{0,083} O ₁₀ OH ₂ | am + fay + ab + (nep) |
| NaFe _{2,916} □ _{0,083} Si _{3,20} Al _{0,75} Fe _{0,041} O ₁₀ OH ₂ | (am) + fay + nep |

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> |
|--|------------------------|
| Na(Fe ₃)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | fay + nep |
| Na(Fe _{2,875} □ _{0,125})(Si _{3,25} Al _{0,75})O ₁₀ OH ₂ | (amp) + fay + nep |
| Na(Fe _{2,75} □ _{0,25})(Si _{3,5} Al _{0,5})O ₁₀ (OH) ₂ | amp + fay + nep + ab |
| Na(Fe _{2,625} □ _{0,375})(Si _{3,75} Al _{0,25})O ₁₀ OH ₂ | amp + fay + nep |
| Na(Fe _{2,5} □ _{0,5})(Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂ | amp + fay + qz |

Tableau: IV-2

| <i>Compositions de départ</i> | <i>Phases obtenues</i> | <i>Hydrates (Å)</i> |
|---|------------------------|---------------------------|
| NaFe ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | fay + nep | - |
| Na(Fe _{2,9} Al _{0,1})(Si _{2,9} Al _{1,1})O ₁₀ (OH) ₂ | fay + nep | - |
| Na(Fe _{2,8} Al _{0,2})(Si _{2,8} Al _{1,2})O ₁₀ (OH) ₂ | fay + nep + mm-chl | HII = 14,87 |
| Na(Fe _{2,7} Al _{0,3})(Si _{2,7} Al _{1,3})O ₁₀ (OH) ₂ | fay + (nep) + mm-chl | HII = 14,84 HI = 12,23 |
| Na(Fe _{2,6} Al _{0,4})(Si _{2,6} Al _{1,4})O ₁₀ (OH) ₂ | (fay) + (nep) + mm-chl | HII = 14,84 HI = 12,23 |
| Na(Fe _{2,5} Al _{0,5})(Si _{2,5} Al _{1,5})O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + (fay) + (nep) | HII = 14,86 HI = 12,23 |
| Na(Fe _{2,4} Al _{0,6})(Si _{2,4} Al _{1,6})O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + (nep) | HII = 14,68 HI = 12,25 |
| Na(Fe _{2,3} Al _{0,7})(Si _{2,3} Al _{1,7})O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + p? | HII = 14,70 HI = 12,21 |
| Na(Fe _{2,2} Al _{0,8})(Si _{2,2} Al _{1,8})O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + p? | HII = 14,66 HI = 12,15 |
| Na(Fe _{2,1} Al _{0,9})(Si _{2,1} Al _{1,9})O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + p? | HII = 14,75 HI = 12,17 |
| Na(Fe ₂ Al ₁)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂ | mm-chl + p? | HII = 14,75 HI = 12,23 |

Tableau: IV-1